Kristallstruktur und chemische Reaktionen der Trithiokohlensäure

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Bernt Krebs

aus Gotha

Göttingen 1965

Kristallstruktur und chemische Reaktionen der Trithiokohlensäure

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Bernt Krebs

aus Gotha

Göttingen 1965

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7
Referent: Privatdozent Dr. G. Gattow
Korreferent: Professor Dr. O. Glemser
Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 65

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. G. Gattow im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von Dezember 1962 bis Dezember 1964 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. G. Gattow, danke ich herzlich für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen, vor allem aber für sein persönliches Interesse und seine Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit stets zuteil werden ließ.

Dem Direktor des Anorganisch-chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, möchte ich für die Uberlassung eines Teils der Arbeitsgeräte und die Unterstützung mit Institutsmitteln besonders danken.

MEINEN ELTERN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Einleitung	9
I	Allgemeine Eigenschaften des $SC(SH)_2$	9
II	Aufgabenstellung	10
B	Die Ermittlung der Kristallstruktur von $SC(SH)_2$	11
I	Präparation der Einkristalle, Durchführung der Tieftemperatur-Röntgenaufnahmen	11
II	Gitterkonstanten und Raumgruppe	13
III	Ermittlung der Intensitäten und Strukturamplituden F_o	14
IV	Berechnung der Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen	16
1	Patterson-Projektionen	16
2	Fourier-Projektionen	18
3	Differenzsynthesen	19
4	F_c-Werte und Temperaturfaktoren	20
V	Gang der Strukturbestimmung	21
1	Ermittlung der grundsätzlichen Atomanordnung	21
2	Verfeinerung	27
VI	Beschreibung der Struktur	39
VII	Diskussion	46
1	C-S-Abstände	46
2	H-Brückenbindungen	57
VIII	Anhang: Zur Struktur von Bariumtrithiocarbonat	60
1	Gitterkonstanten, Raumgruppe	60
2	Strukturvorschlag	63
3	Analyse des Infrarotspektrums	64
C	Die Darstellung einiger neuer Schwefelverbindungen mit Hilfe von $SC(SH)_2$	67
I	Darstellung der polymeren Verbindungen $(CS_{2,5})_n$ und $(CS_3)_n$	67
1	Literaturzusammenfassung über $(CS_x)_n$-Verbindungen	67
2	Reaktion von $SC(SH)_2$ und H_2S mit Thiophosgen	69
3	Reaktion von Na_2CS_3 und Na_2S mit Thiophosgen	70
4	Reaktion von $SC(SH)_2$ mit Br_2	77

II Über den Kohlenstoffgehalt im reinen Schwefel 7
III Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit einigen einfachen Dicarbonsäurechloriden 8
1 Reaktion mit Oxalylchlorid; Darstellung von $C_3O_2S_3$ 8
a Eigenschaften des $C_3O_2S_3$ 8
b Kristallographische Untersuchung 8
c Infrarot-, UV- und sichtbares Spektrum 8
d Versuch der Darstellung einer heterocyclischen Verbindung C_3S_5 8
2 Reaktion mit Malonylchlorid; Darstellung von $(C_3H_2O_2S)_2$ 8
a Eigenschaften des $(C_3H_2O_2S)_2$ 8
b Kristallographische Untersuchung 9
c Infrarotspektrum 9
d Zur Molekelgröße des kristallinen Thiomalonsäureanhydrids 9
3 Reaktion mit Bernsteinsäuredichlorid 9
4 Reaktion mit Fumarylchlorid 9
IV Weitere Reaktionen des $SC(SH)_2$ 9
V Allgemeine experimentelle Angaben 10
VI Übersicht über die Reaktionen des $SC(SH)_2$ 10

D Zusammenfassung 10

E Literaturverzeichnis 10

A Einleitung

I Allgemeine Eigenschaften des $SC(SH)_2$

Das Kohlenstoffsulfid-bis(hydrogensulfid) ["Trithiokohlensäure"] $SC(SH)_2$ [51)52)53)] bildet bei Zimmertemperatur eine dunkelrote Flüssigkeit, die bei -26,9°C zu zitronengelben Kristallen erstarrt. Die Verbindung zeigt im Gegensatz zu ihren niederen und höheren Homologen $OC(OH)_2$ ["Kohlensäure"] und $SeC(SeH)_2$ ["Triselenokohlensäure"] sowie den entsprechenden gemischt substituierten Zwischengliedern eine bemerkenswerte Stabilität. $SC(SH)_2$ steht jedoch im flüssigen Zustand im ständigen (irreversiblen) Gleichgewicht mit seinen Zersetzungsprodukten H_2S und CS_2 und zersetzt sich in wässriger Lösung sehr schnell. Die feste Substanz ist im geschlossenen Gefäß praktisch unbegrenzt haltbar.

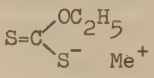
In Tabelle 1 sind die an anderer Stelle[51)] ausführlich beschriebenen Eigenschaften des $SC(SH)_2$ zusammengefaßt.

Tabelle 1

Schmelzpunkt	$-26,9 \pm 0,2$°C
Dichte bei 20°C	1,483 g/cm^3
Dipolmoment bei 20°C (flüss.)	2,14 D
Viskosität bei 20°C	2,72 cP
Oberflächenspannung bei 20°C	53,2 dyn/cm
Brechungsindex bei 20°C	1,8225
Normal-Bildungsenthalpie ΔH_f^{298}	$+6,0 \pm 0,6$ kcal/Mol
Normal-Entropie S^{298}	$53,3 \pm 1,2$ cal/Mol.grad
Molwärme C_p bei 20°C	35,8 cal/Mol.grad
bei -90°C	24,4 cal/Mol.grad
Schmelzwärme	2,01 kcal/Mol

Eine Untersuchung der Struktur dieser Verbindung mußte aus verschiedenen Gründen interessant sein, z.B. im Hinblick auf die Atomanordnung, die interatomaren Abstände und die Bindungsver-

hältnisse in der Gruppe

bzw. im CS_3^{2-}-Ion oder auf die besonders wichtige Frage der Existenz von -SH...S- Wasserstoffbrückenbindungen.
Von Verbindungen, die die Gruppierung CS_3 enthalten, liegen bis keine vollständigen Kristallstrukturbestimmungen oder andere Strukturdaten vor. Lediglich von den strukturverwandten Xanthogenaten 

sind einige Strukturen bekannt (vgl. z.B. [28)49)55)77)]).
Präparativ ist $SC(SH)_2$ bisher sehr wenig eingesetzt worden; erst in letzter Zeit wurden einige Reaktionen beschrieben (Schmidt[92] Rankl[89)]). Nach den Ergebnissen unserer ersten Versuche zum präparativen Einsatz von $SC(SH)_2$ (vgl.[68)]) war zu erwarten, daß die Verbindung in präparativ bequemer Weise zur Einführung von -S-C-S- -Gruppen oder zur Herstellung von -S- -Brücken in anorganischen und organischen Verbindungen dienen kann.
S

II Aufgabenstellung

Die Kristallstruktur von $SC(SH)_2$ sollte bestimmt werden, wobei wegen des tiefen Schmelzpunktes der Verbindung besonders umfangreiche experimentelle Vorkehrungen für die Einkristall-Röntgenaufnahmen zu treffen waren.
Im zweiten Teil sollten Kondensationsreaktionen des $SC(SH)_2$ mit mehrfunktionellen aktivierten Halogenverbindungen untersucht werden; dabei sollte besonderer Wert auf die Herstellung möglichst schwefelarmer polymerer $(CS_x)_n$-Verbindungen und auf Kondensationsreaktionen mit den einfachsten aliphatischen Dicarbonsäurechloriden gelegt werden.

B Die Ermittlung der Kristallstruktur von $SC(SH)_2$

I Präparation der Einkristalle, Durchführung der Tieftemperatur-Röntgenaufnahmen

$SC(SH)_2$ wurde nach bereits beschriebenem Verfahren[51] durch Eintragen von $BaCS_3$ in etwa 15%ige eisgekühlte Salzsäure als dunkelrotes Öl dargestellt.

Zur Herstellung von Einkristallen wurde zunächst in konventioneller Weise versucht, ein mit Substanz gefülltes, spitz ausgezogenes Röhrchen aus Lindemann-Glas sehr langsam durch ein Temperaturgefälle zu führen und damit geeignete Individuen zu züchten. Es bildeten sich trotz vieler Versuche jedoch keine Einkristalle der erforderlichen Qualität, Größe und Orientierung.

Deshalb wurde folgender Weg eingeschlagen:

Es wurde eine bei -78°C sehr schwach übersättigte Lösung von $SC(SH)_2$ in einer Mischung von $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 hergestellt, aus der sich nach etwa drei Tagen zitronengelbe, durchsichtige, säulenförmige Kristalle abzuscheiden begannen, die sich größtenteils als Einkristalle erwiesen. Die Temperatur des Kristallisationsgefäßes wurde stets auf -78° gehalten (Methanol-Trockeneis-Bad).

Vor dem Einbringen eines Kristalls in die Weissenberg- bzw. Precession-Kamera wurde der mit einem vorn offenen, etwa 5 mm langen Röhrchen aus Lindemann-Glas (Ø 0,5 mm) versehene Goniometerkopf fertig in der Kamera montiert. Die zentrierte Spitze des Röhrchens wurde ständig auf -100°C gekühlt (Apparatur siehe unten) und konnte durch ein geeignet angebrachtes Binokular-Mikroskop gut beobachtet werden.

Aus dem Kristallisationsgefäß wurden nun unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit einige Kristalle auf ein Kupfer- oder Silberblech überführt, das unmittelbar auf einem kleinen Trockeneisblock auflag (Größe des Bleches etwa 10 x 10 cm). Die Anordnung befand sich in einem hochwandigen Gefäß, um während der weiteren Präparationszeit die Kondensation von Luftfeuchtigkeit so gut wie möglich auszuschließen.

Unter einem zweiten, unmittelbar neben der Einkristallkamera stehenden Mikroskop konnten nun geeignete, einheitlich auslöschende Kristalle ausgewählt und an der Spitze einer durch Eintauchen in flüssige Luft abgekühlten Präpariernadel in den Kühlbereich der Röntgenkamera überführt werden. Wurde dieser Handgriff genügend schnell ausgeführt, konnte sich praktisch keine Luftfeuchtigkeit auf dem Kristall niederschlagen. Unter dem Binokular-Mikroskop konnte der Kristall vorsichtig in das auf dem Goniometerkopf befestigte Röhrchen gesteckt und durch kurzzeitiges Berühren der Röhrchenwand mit einer auf Zimmertemperatur befindlichen Präpariernadel fixiert werden. Die Stabilität der Kristalle bei tiefen Temperaturen ließ ein Verschließen des Röhrchens unnötig erscheinen.

Die Weissenberg-Aufnahmen wurden mit einer für Tieftemperatur-Aufnahmen geeigneten Kamera[+)] ausgeführt, wobei der Kristall während der Aufnahmen durch einen N_2-Strom ständig gekühlt wurde. Der einer Bombe entnommene Stickstoff wurde zur Kondensation von H_2O-Spuren zunächst durch eine Falle, dann durch zwei Spiralen aus Kupferrohr (Innen-Ø 4 mm) geleitet, die sich alle in Dewar-Gefäßen mit flüssiger Luft befanden. Von dort wurde der abgekühlte N_2-Strom durch ein in der Achse der Weissenberg-Kamera entlanggeführtes doppelwandiges, verspiegeltes und evakuiertes Glasrohr[+)] bis an die Spitze des Goniometerkopfes herangeführt. Die Verbindungsleitungen zwischen den einzelnen Kühlaggregaten und der Kamera (als geeignet dafür erwiesen sich PVC-Schläuche) mußten so kurz wie möglich ausgeführt und extrem gut wärmeisoliert werden, um einen unerwünschten vorzeitigen Wärmeaustausch des N_2-Stromes mit der Umgebung zu verhindern.

Ein in unmittelbarer Nähe des Kristalls angebrachtes Thermoelement (Cu/Cu-Konstantan, Abstand Kristall - Löstelle etwa 1 mm) gestattete eine genaue Temperaturmessung. Die Einstellung der Temperatur geschah auf einfache Weise durch Regelung der Stärke des gekühlten N_2-Stromes. Um die Aufnahmetemperatur von -100 ± 3 °C konstant zu halten, wurden etwa 2 - 3 l N_2/min verbraucht.

[+)] Firma Nonius, Delft (Holland)

Der Verbrauch von flüssiger Luft als Kühlmittel für den N_2-Strom belief sich auf etwa 600 ml/h.
Die Konstruktion des Weissenberg-Goniometers machte eine Kondensation von Luftfeuchtigkeit in der Kamera während der Aufnahmen praktisch unmöglich.
Im Falle der Precession-Aufnahmen geschahen Präparation und Kühlung der Kristalle in der gleichen Weise, wobei jedoch zusätzlich folgende Schwierigkeiten auftraten: Wegen des großen Raumbedarfs der Kamera, besonders bei Schwenkaufnahmen mit $\bar{\mu} = 30^\circ$, konnte das Kühlrohr nur von schräg oben an den Kristall herangeführt werden. Eine Feuchtigkeitskondensation in der Zone unmittelbar um den Kristall trat zwar nicht ein, jedoch schlug sich besonders am Goniometerkopf laufend lockerer Schnee in voluminöser Form nieder. Er mußte stündlich entfernt werden, um eine Verfälschung der Reflexintensitäten durch Absorption oder Streueffekte zu vermeiden.

II Gitterkonstanten und Raumgruppe

Drehkristall- und Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Cu-K_α-Strahlung und Precession-Aufnahmen parallel [010] und [100] mit Mo-K_α-Strahlung (alle Aufnahmen bei $-100 \pm 3^\circ$C) ergaben für $SC(SH)_2$ eine monokline (pseudorhombische)[+)] Elementarzelle mit den für -100°C gültigen Gitterdimensionen

$a = 13{,}12 \pm 0{,}04$ Å, $b = 22{,}58 \pm 0{,}06$ Å, $c = 5{,}88 \pm 0{,}02$ Å,
$\beta = 90{,}0 \pm 0{,}3^\circ$.

Mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle wird die röntgenographische Dichte zu $d_{röntg.} = 1{,}68$ g/cm^3 berechnet. Da die Dichte des festen $SC(SH)_2$ bei -100°C nicht genau ermittelt werden konnte, war ein direkter Vergleich von $d_{exp.}$ und $d_{röntg.}$ nicht möglich; für eine vorläufige Abschätzung diente ein extrapolierter Wert (1,63 g/cm^3), der aus den von uns bestimmten Dichtewerten

[+)] Die Struktur muß als Spezialfall einer "para-orthorhombischen" Symmetrie in der Klassifizierung von Dunitz[44)] angesehen werden.

für das flüssige $SC(SH)_2$[51] gewonnen worden war.
Die Laue-Symmetrie ist 2/m - C_{2h} (Pseudosymmetrie mmm - D_{2h}). Folgende systematische Auslöschungen wurden beobachtet: (h0l) nur mit h = 2n und (0k0) nur mit k = 2n. Sie führen zu der charakteristischen Raumgruppe

$$P\,2_1/a - C_{2h}^5 \text{ (Nr. 14)}^{+)}.$$

Die Elementarzelle zeigt in dieser Raumgruppe zwei zweizählige Schraubenachsen parallel zur y-Achse im Abstand 1/4 und 3/4 sowie zwei Gleitspiegelebenen parallel zur x-Achse im Abstand 1/4 und 3/4. Möglich sind folgende Punktlagen:[63]

4(e): x y z, $\bar{x}$ $\bar{y}$ $\bar{z}$, 1/2-x 1/2+y $\bar{z}$, 1/2+x, 1/2-y z
2(d): 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2
2(c): 1/2 0 0 , 0 1/2 0
2(b): 0 0 1/2 , 1/2 1/2 1/2
2(a): 0 0 0 , 1/2 1/2 0.

Wie die Strukturaufklärung zeigte, besetzen alle Atome die vierzählige Punktlage 4(e).

III Ermittlung der Intensitäten und Strukturamplituden $|F_o|$

Die für die quantitativ auszuwertenden Aufnahmen ausgewählten stäbchenförmigen Kristalle hatten eine Größe von etwa 0,06 x 0,06 x 0,3 mm, im Falle der Precession-Aufnahmen waren sie etwa 0,1 x 0,1 x 0,2 mm groß. Die (hk0)-Reflexe wurden aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um 001 (Cu-Strahlung, Ni-Folie; Reflexe bis sin ϑ/λ = 0,58 erfaßt) entnommen, die (0kl)- und (h0l)-Reflexe dagegen aus Äquator-Precession-Aufnahmen (Mo-Strahlung, Zr-Folie; (0kl)-Reflexe bis sin ϑ/λ = 0,66 erfaßt).
Die Intensitäten wurden visuell unter Benutzung einer Vergleichs-

+) Eine zunächst angenommene Auslöschungsbedingung (00l) nur mit l = 2n vorhanden erwies sich als nicht reell und wurde durch zufällige Auslöschungen vorgetäuscht. Im Zuge der Strukturaufklärung konnten auch die Raumgruppen C_{2h}^4, C_s^2, C_{2v}^2, C_{2v}^4, D_{2h}^5 ausgeschlossen werden, die im Falle einer nicht reellen Auslöschungsbedingung (0k0) nur mit k = 2n vorhanden möglich gewesen wären.

skala geschätzt. Die "multiple exposure method" konnte bei den Aufnahmen nicht angewandt werden, da der jeweilige Kristall kaum über die für die Herstellung eines Aufnahmesatzes nötige Zeit von 10 bis 14 Tagen unverändert konserviert werden konnte. Es wurden deshalb nach der "multiple film technique" bei jeder Aufnahme 5 Filme übereinandergelegt und gleichzeitig belichtet, auf denen der größte Teil der Reflexintensitäten geschätzt werden konnte. Für den verwendeten Röntgenfilm (Gevaert Osray) wurden dabei folgende Absorptionsfaktoren benutzt: für Cu-K_α-Strahlung 3,10 und für Mo-K_α-Strahlung 1,35[+]. Diese Werte waren durch Vorversuche überprüft worden.

Da im Falle der Precession-Aufnahmen der Abstand Kristall - Film sehr genau definiert sein muß, um eine exakte Abbildung der Reflexe zu erhalten und damit nur ein Film genau justiert sein kann, war die Schätzung der Intensitäten hier besonders schwierig. Bei den durch Desorientierung des Films auftretenden Doppelreflexen wurde jeweils die Intensität nur eines Teiles geschätzt und verdoppelt. Die Intensitäten der besonders starken Reflexe mit den Indices 600, 080, 240, 002 und 082 wurden zusätzlich angefertigten, nur eine Stunde belichteten Einzelfilmaufnahmen entnommen. Eine Absorptionskorrektur brauchte nicht vorgenommen zu werden.

Zur Strukturermittlung wurden Patterson-, Fourier- und Differenz-Synthesen als Projektionen parallel [001] und [100] gerechnet (Stützpunktdichte a/60, b/60 und b/120, c/60). Dazu wurden auf den entsprechenden Äquatoraufnahmen 97 unabhängige (hk0)-Reflexe sowie 64 unabhängige (0kl)-Reflexe geschätzt. 96 (hk0)-Reflexe und 80 (0kl)-Reflexe konnten wegen der relativ kurzen Belichtungszeiten der Röntgenaufnahmen nicht beobachtet werden. Sie wurden bei der Berechnung der R-Werte mit 1/3 des schwächsten beobachteten Intensitätswertes berücksichtigt (Hamilton[57]).

Auf die Berechnung einer Fourier-Projektion parallel der y-Achse

---

[+] Absorptionsfaktor: Faktor, um den die Intensität des Strahls bei annähernd senkrechtem Durchlaufen des Filmes geschwächt wird. Zahlenwerte vgl. bei [100)79].

wurde verzichtet, da wegen zahlreicher Überlagerungen von S-Atomen keine Auflösung zu erwarten war.
Eine Untersuchung der Aufnahmen parallel [010] zeigte die enge Anlehnung der Struktur an eine rhombische Symmetrie. Die x-Achse bildet mit der z-Achse einen Winkel von praktisch genau 90°; die Intensitäten der (h0l)- und ($\bar{h}$0$\bar{l}$)-Reflexe einerseits und der ($\bar{h}$0l)- und (h0$\bar{l}$)-Reflexe andererseits sind fast identisch. Lediglich bei den Reflexen mit den Indices 2 0 10, 2 0 12, 306, 502 und 508 sowie bei einigen höherindizierten Reflexen konnten leichte Unterschiede festgestellt werden.
Die Quadrate der Strukturfaktoren F_o^2 wurden nach folgender Beziehung aus den geschätzten Intensitäten $I_{rel.}$ ermittelt:

$$F_{o,rel.}^2 = \frac{I_{rel.}}{f_a \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta} \cdot \exp(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2})} \qquad (I)$$

f_a ist der Absorptionsfaktor; er kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden;
$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta}$, der zusammengefaßte Lorentz- und Polarisationsfaktor berücksichtigt die Divergenz des Primärstrahls und die verschieden starke Streuung der verschieden polarisierten Komponenten der Röntgenstrahlung. Er wurde im vorliegenden Fall graphischen Darstellungen der Funktion entnommen;
$\exp(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2})$, die vereinfachte Form des Debye-Wallerschen Temperaturfaktors[39)108)] korrigiert den Einfluß der isotropen Wärmeschwingungen des Gitters.

IV Berechnung der Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen

1 Patterson-Projektionen

Die Patterson-Synthese liefert ohne Kenntnis der Phasenbeziehungen der Strukturfaktoren allein unter Verwendung der dem Experiment entnommenen F^2-Werte Aussagen über Richtung, Länge und Ge-

wicht der zwischenatomaren Vektoren (Patterson[82]; vgl. die zusammenfassenden Darstellungen[24)72)81)]). Sie wurde auch im vorliegenden Fall benutzt, um zunächst Informationen über die ungefähren Parameter der S-Atome zu erhalten. Berechnet wurden die Projektionen parallel [001] und [100].
Der in Form einer Fourier-Reihe dargestellte allgemeine Ansatz der Patterson-Funktion:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h}\sum_{k}^{+\infty}\sum_{-\infty}\sum_{l} F^2_{(hkl)}\, e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (II)$$

ergibt bei Auflösung der Exponentialfunktion

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h}\sum_{k}^{+\infty}\sum_{-\infty}\sum_{l} F^2_{(hkl)} \left[\cos 2\pi(hx+ky+lz) - \sin 2\pi(hx+ky+lz)\right] \qquad (III)$$

und, da der Patterson-Raum (Koordinaten: u,v,w) stets zentrosymmetrisch ist,

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h}\sum_{k}^{+\infty}\sum_{-\infty}\sum_{l} F^2_{(hkl)} \cos 2\pi(hx+ky+lz) \qquad (IV)$$

Der entsprechende Ansatz für die zweidimensionale Darstellung (hier für die Projektion nach [001])

$$P(u,v) = \frac{1}{V} \sum_{h}\sum_{k}^{+\infty}\sum_{-\infty} F^2_{(hk0)} \cos 2\pi(hx+ky) \qquad (V)$$

konnte im vorliegenden Fall zu der endgültigen Form

$$P'_{rel.}(u,v) = \sum_{h}\sum_{k=0}^{+\infty} F^2_{(hk0)} \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \qquad (VI)$$

vereinfacht werden, da in der gegebenen Raumgruppe $F^2_{(hk0)} =$

$F^2_{(\bar{h}k0)} = F^2_{(\bar{h}k0)} = F^2_{(h\bar{k}0)}$ ist; der Proportionalitätsfaktor 1/V' konnte weggelassen werden, da es sich bei den beobachteten F^2-Werten ohnehin nur um relative Werte handelt. Entsprechendes gilt für die Projektion nach [100], da im vorliegenden Fall auch eine Symmetrie mit $F^2_{(0kl)} = F^2_{(0\bar{k}l)} = F^2_{(0k\bar{l})} = F^2_{(0\bar{k}\bar{l})}$ vorhanden ist.+)
In sämtlichen angeführten Ausdrücken bedeuten:
hkl: Millersche Indices einer Gitterebene,
x,y,z: Koordinaten in der Elementarzelle in Bruchteilen der Elementarkantenlängen.

2 Fourier-Projektionen

Da die Elementarzelle in der Raumgruppe C^5_{2h} ein Symmetriezentrum besitzt, führt eine analoge Überlegung zu folgendem, Gleichung (V) entsprechenden Ausdruck für die Berechnung der Elektronendichten ρ_{xy} mit Hilfe von Fourier-Projektionen (hier angeführt für die Projektion nach [001]:

$$\rho_{xy} = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k} F_{(hk0)} \cos 2\pi(hx+ky) \qquad \text{(VII)}$$

Wegen der Verwendung von absoluten $F_{(hk0)}$-Werten kann der Proportionalitätsfaktor hier nicht vernachlässigt werden.

Projektion nach [001]

Die ebene Symmetrie dieser Projektion ist p2gg. Damit ergibt sich für die spezielle Form der zweidimensionalen Fourier-Synthese (vgl. bei Buerger[23)25)]):

$$\rho_{xy} = \frac{4}{S}\Big[\sum_{\substack{h \\ h+k=2n}} \sum_{k=0}^{+\infty} F_{(hk0)} \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky - \sum_{\substack{h \\ h+k=2n+1}} \sum_{k=0}^{+\infty} F_{(hk0)} \sin 2\pi h \cdot \sin 2\pi k \qquad \text{(VIII}$$

Die Projektion wird für ein Viertel der ab-Fläche berechnet.

+) Dabei mußten allerdings die F^2-Werte (und im Fall der analogen Fourier-Projektionen die F-Werte) der für die Reflexe (h00), (0k0 und (00l) gültigen "Randwerte" mit der Multiplizität 2 eingesetzt werden, während für alle anderen Werte die Multiplizität 4 galt.

Projektion nach [100]

Diese Projektion gehört der ebenen Symmetrie p2gm an. Für die Berechnung der Fourier-Projektion mußte deshalb der Ansatz gewählt werden:

$$\rho_{yz} = \frac{4}{S}\Big[\sum_{k=2n}\sum_{l=0}^{+\infty} F_{(0kl)}\cos 2\pi ky\cdot\cos 2\pi lz \;-\; \sum_{k=2n+1}\sum_{l=0}^{+\infty} F_{(0kl)}\sin 2\pi ky \cdot\sin 2\pi lz\Big] \qquad \text{(IX)}$$

Die Projektion brauchte ebenfalls nur für ein Viertel der bc-Fläche berechnet zu werden, wobei die oben angeführten Multiplizitäten der F-Werte berücksichtigt werden mußten.

3 Differenzsynthesen

Die aus den Fourier-Synthesen ermittelten Atomparameter sind zwangsläufig mit einem systematischen Fehler behaftet, da die Fourier-Reihe willkürlich nach einer bestimmten Zahl von Gliedern abgebrochen werden muß, die durch die Zahl der beobachteten Reflexe gegeben ist. Da die Röntgenaufnahmen bei der vorliegenden Struktur aus experimentellen Gründen nicht beliebig lange belichtet werden konnten und da der natürliche Temperaturfaktor der Struktur recht groß ist (in der Zone (hk0): B = 3,2), war die Zahl der beobachteten Reflexe recht begrenzt (vgl. unten).
Der F_o-F_c-Differenzsynthese kam deshalb besondere Bedeutung zu. Speziell in einem Fall wie dem vorliegenden ist die F_o-F_c-Differenzsynthese als Methode der Strukturverfeinerung anderen Methoden, z.B. der Methode der kleinsten Quadrate, überlegen.
Die Differenzsynthesen werden analog den normalen Fourier-Synthesen berechnet, wobei jedoch statt der F_o-Terme die Differenzen F_o-F_c eingesetzt werden (F_o: beobachtete Strukturamplituden, F_c: berechnete Strukturamplituden).
Dann gilt, wie sich elementar beweisen läßt[72]: Hat die Differenzfunktion $D = \rho_o - \rho_c$ an einem Ort der Elementarzelle, an dem ρ_o ein Maximum besitzt (d.h. an der Stelle eines Atomzentrums) eine endliche Steigung $(dD/dr)_n$, so sind die Parameter des Atoms n noch fehlerhaft; sie müssen um den Betrag Δr_n in Richtung der

stärksten Steigung der Funktion D korrigiert werden, wobei gilt:

$$\Delta r_n = -\left(\frac{\partial D}{\partial r}\right)_n \Big/ \left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial r^2}\right)_n \qquad (X)$$

$\partial^2\rho_c/\partial r^2$ kann in guter Näherung durch $\partial^2\rho_o/\partial r^2$ ersetzt werden; dieser Ausdruck kann seinerseits nach Booth[18] durch $-2p\,\rho_o$ angenähert werden, wobei die Konstante p aus der Beziehung

$$p = \left(\frac{\rho_o}{Z_n}\right)^{2/3} \qquad (XI)$$

ermittelt werden kann (Z_n: Ordnungszahl des Atoms n; ρ_o ist hier die Elektronendichte am Atomzentrum n).
Zusammengefaßt ergibt sich also:

$$\Delta r_n = +\left(\frac{\partial D}{\partial r}\right)_n \Big/ 2p\,\rho_o \qquad (XII)$$

$\partial D/\partial r$ wurde der Differenzsynthese entnommen, ρ_o der F_o-Fourier-Synthese, p wurde nach Gleichung (XI) berechnet.
Die Summation der Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen wurden mit Hilfe von Beevers-Lipson-Streifen[13] in Form von 6°-Synthesen (Stützpunktgitter 60 x 60 Punkte), sowie in einigen Fällen in Form von 3°-Synthesen (120 x 120 Punkte) durchgeführt+).

4 F_c-Werte und Temperaturfaktoren

Bei der Ermittlung der theoretischen Strukturfaktoren F_c aus den Atomparametersätzen konnte der allgemeine Ansatz

$$F_{c(hkl)} = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp\left[2\pi i\,(hx+ky+lz)\right] \qquad (XIII)$$

+) Daß eine solche Einteilung vernünftig ist, zeigt die Abschätzung des zu erwartenden Auflösungsvermögens r der Fourier-Projektionen nach der Beziehung $r = 0{,}6\lambda/2\sin\vartheta_{max.}$ (λ: Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes, $\vartheta_{max.}$: größter beobachteter Ablenkungswinkel), die Werte von etwa r = 0,45 Å ergibt.

bzw.

$$F_{c(hkl)} = \sum_{n=1}^{N} f_n \cos 2\pi(hx+ky+lz) - i \sum_{n=1}^{N} f_n \sin 2\pi(hx+ky+lz) \qquad (XIV)$$

für die Berechnung vereinfacht werden zu

$$F_{c(hkl)} = \sum_{n=1}^{N} f_n \cos 2\pi(hx+ky+lz) \qquad (XV)$$

da die Elementarzelle in der vorliegenden Raumgruppe P $2_1/a$ - C_{2h}^5 ein Symmetriezentrum besitzt. f_n ist das Streuvermögen des Atoms n. Summiert wird über alle N Atome der Elementarzelle.
Zur Berechnung der Strukturamplituden F_c wurden für C die atomaren Streuwerte aus der Publikation von Berghuis et al.[14] entnommen, für S wurden die Streuwerte von Dawson[38] verwendet. Die H-Atome wurden nicht berücksichtigt.
Zwischen F_o und F_c besteht die Beziehung

$$F_o = k \cdot F_c \exp\left(-B \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right) \qquad (XVI)$$

Die Konstanten B und k wurden als Steigung bzw. Ordinatenabschnitte der durch eine Gerade angenäherten Funktion $\ln(F_o/F_c) = f(\sin^2\vartheta/\lambda^2)$ ermittelt (vgl. Abbildung 5a und 5b).
Für den unmittelbaren numerischen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wurden die Größen F_o/k und $F_c \exp\left(-B \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right)$ benutzt.

V Gang der Strukturbestimmung

1 Ermittlung der grundsätzlichen Atomanordnung

Die Patterson-Synthesen (vgl. Abbildung 1 und 2) waren, wie zu erwarten, zur Lösung der Struktur nicht geeignet, da die Vielzahl gleichschwerer S-Atome (insgesamt 48) keine Festlegung ausgezeichneter Vektoren gestattete. Bei der zunächst berechneten, am besten aufgelösten Fourier-Projektion parallel zur z-Achse

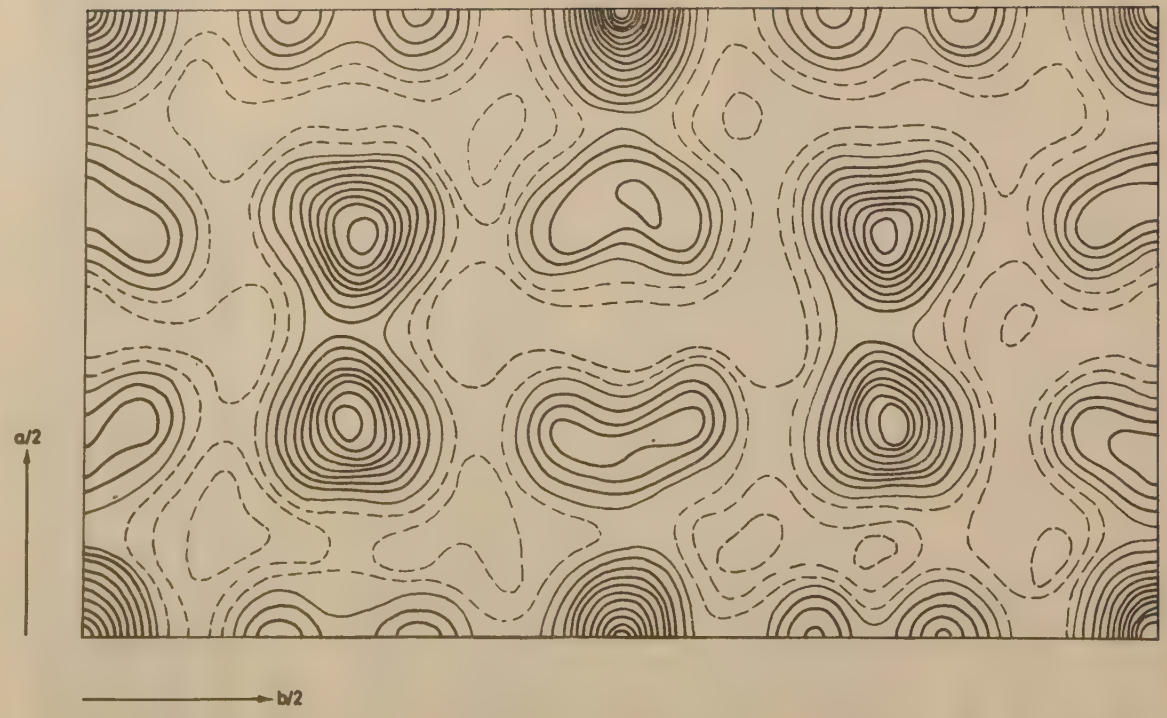

a/2
b/2

Abb.1 (oben): $SC(SH)_2$: Relative Patterson-Projektion nach [001]. Dargestellt ist nur ein Viertel der Elementarzelle. Wie aus dem Vergleich mit der Fourier-Projektion (Abb.3) unmittelbar ersichtlich ist, stellen alle Patterson-Maxima jeweils eine Häufung von S-S-Vektoren dar; C-S- und C-C-Vektoren werden davon wegen ihres sehr viel geringeren Gewichts und ihrer geringeren Anzahl völlig überdeckt und liegen z.T. in den negativen Bereichen der Patterson-Projektion. Im Ursprungspeak ist nur jede zweite Kontur gezeichnet. Positive Bereiche: ausgezogene Linien; negative Bereiche: gestrichelt.

Abb.2 (unten): $SC(SH)_2$: Relative Patterson-Projektion nach [100]. Dargestellt ist ein Viertel der Elementarzelle. Auch hier zeigt sich im Vergleich mit der Fourier-Projektion (Abb.4), daß die Patterson-Synthese nur die S-S-Vektoren wiedergibt, die wegen der Pseudosymmetrie der Struktur an einigen Stellen der Projektion gehäuft auftreten. Im Ursprungspeak ist nur jede zweite Kontur gezeichnet. Positive Bereiche: ausgezogene Linien; negative Bereiche: gestrichelt.

(c = 5,88 Å) wurde deshalb zur Festlegung der Vorzeichen der Strukturamplituden eine kombinierte statistische und "trial and error"-Methode angewandt.
Die (hk0)-Aufnahme zeigte neben einer größeren Zahl schwacher eine kleine Gruppe extrem stark beobachteter Reflexe (besonders die Reflexe mit den Indices 600, 080, 240, 2 12 0, 4 12 0, 680 und 8 12 0), die naturgemäß im Anfangsstadium der Strukturaufklärung zu einer ausgeprägten Pseudosymmetrie führten. Eine nur mit den Amplituden der (allerstärksten) zu den Flächen 600 und 080 (und damit auch 680) gehörenden Reflexe berechnete Fourier-Projektion ergab, wie unmittelbar ersichtlich ist, unabhängig von deren Phase eine regelmäßige Anordnung von 6 x 8 = 48 Maxima. Diese Anordnung konnte zwanglos als (gut aufgelöstes) rohes Bild der 48 S-Atome gedeutet werden.
Wurden die Fourier-Glieder des nächststärksten 240-Reflexes und der damit gekoppelten Flächenindices 2 12 0 und 4 12 0 hinzugefügt, so ergaben sich zwar charakteristische Verschiebungen der Maxima; zur Überwindung der immer noch vorhandenen Pseudosymmetrie (Symmetrieebenen parallel (010) im Abstand b/8 und parallel (100) im Abstand a/4 untereinander) mußten noch mindestens zwei Fourier-Glieder mit h oder k $\neq$ 2n hinzugefügt werden.
Auf Grund dieser Überlegungen wurden deshalb durch systematische Permutation der Vorzeichen der Flächen-Strukturfaktoren von 600, 080 (damit gekoppelt 680), 240 (damit gekoppelt 2 12 0 und 4 12 0), 1 10 0 und 430 ein Satz von 2^5 = 32 Fourier-Synthesen berechnet. Die Reflexe der Flächen 1 10 0 und 430 wurden dabei willkürlich nur auf Grund ihrer relativ großen Amplituden ausgewählt.
Schon auf dieser Stufe der Strukturermittlung konnte ein großer Teil der statistisch ermittelten Kombinationsmöglichkeiten ausgeschlossen werden, und zwar:
1) alle Anordnungen mit F_{600} negativ und F_{080} negativ, aus folgender Überlegung heraus: Die Abstände zwischen den Maxima der vorläufigen Synthesen, d.h. die Abstände der Projektionen der Zentren der S-Atome, betrugen in praktisch allen diesen Fällen mindestens 3,8 bis 4,2 Å. Unter der Annahme planarer CS_3-Gruppen

mit C-S-Abständen von etwa 1,75 ± 0,1 Å konnten sich jedoch innerhalb der wahrscheinlich vorhandenen $SC(SH)_2$-Baugruppen S-S-Abstände von nur maximal 3,0 bis 3,1 Å ausbilden. Wie eine Probesynthese (und die spätere endgültige Struktur) zeigte, konnten die zahlreichen noch nicht berücksichtigten, recht schwachen F_o-Werte die Fourier-Synthese keinesfalls so stark beeinflussen, daß noch Abstandsverkürzungen von durchschnittlich 1,0 Å eintraten;

2) alle Anordnungen mit F_{600} positiv und F_{080} positiv aus den gleichen Gründen und zusätzlich, weil in diesen Fällen in den ungefähren Positionen 0 0 z, 1/2 1/2 z, 0 1/2 z und 1/2 0 z in z-Richtung je zwei nicht der gleichen CS_3-Gruppe angehörende S-Atome nahezu übereinander gelegen hätten. Das wäre aus räumlichen Gründen (c = 5,88 Å!) nicht möglich gewesen;

3) schließlich (auf einer späteren Stufe der Berechnungen) alle Anordnungen mit F_{600} negativ und F_{080} positiv aus den gleichen Gründen wie unter 1).

Die richtige Struktur mußte sich unter den 8 übrigen Anordnungsmöglichkeiten befinden. Die für sie geltenden Vorzeichenkombinationen sind zur Übersicht in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Kombination Nr.	Vorzeichen der Flächen-Strukturfaktoren: 600	080	240	1 10 0	430
1	+	-	+	+	+
2	+	-	+	+	-
3	+	-	+	-	-
4	+	-	+	-	+
5	+	-	-	+	+
6	+	-	-	+	-
7	+	-	-	-	+
8	+	-	-	-	-

Unter Berücksichtigung der Raumgruppen-Symmetrieelemente und der zu erwartenden Abstände zwischen S-Atomen, die an das gleiche C-Atom gebunden sind, wurden nun systematisch die Möglichkeiten

einer Zuordnung der S-Atome zu einzelnen CS_3-Gruppen untersucht. Während sich für die Kombinationen 5 bis 8 je acht (und nur acht) unabhängige plausible Atomanordnungen ableiten ließen, zeigte sich bei den Vorzeichenkombinationen mit positivem F_{240}: Bedingt durch die Lage einzelner Fourier-Maxima relativ zu den zweizähligen Schraubenachsen, konnten die S-Atome nur in einer Weise zu CS_3-Baugruppen zusammengefügt werden, die zu S-S-Abständen von z.T. mindestens 3,8 bis 4,0 Å (innerhalb der gleichen CS_3-Gruppe) führte. Im Vergleich zu den bei weitem günstigeren Kombinationen 5 bis 8 der Tabelle 2 konnten daher die Anordnungen 1 bis 4 mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Für die je 8 Interpretationsmöglichkeiten der Kombinationen 5 bis 8 (zusammen 32 Anordnungen) wurden unter der Annahme planarer CS_3-Gruppen die ungefähren C-Parameter graphisch ermittelt. Mit diesen Parametern wurden die Anteile der 16 C-Atome an den Gesamt-F_c-Werten berechnet. Reflexe, deren F_c-Werte durch die C-Atome besonders stark beeinflußt wurden (etwa 5 bis 10 pro Synthese), wurden nun mit den daraus erhaltenen Vorzeichen in die nächste Fourier-Synthese eingesetzt; aus den daraus gewonnenen Parametern konnten neue Gesamt-F_c-Werte berechnet werden.

Durch dieses Verfahren war es möglich, z.T. sofort, z.T. nach einigen Zyklen, 28 der 32 Anordnungsmöglichkeiten mit großer Sicherheit auszuschließen. Es schieden z.B. alle Möglichkeiten von vornherein aus, bei denen für den stark beobachteten und durch die C-Atome besonders beeinflußten Reflex 1 10 0 (etwa 40% der Gesamtamplitude)[+)] der C- und der S-Anteil an der Strukturamplitude nicht das gleiche Vorzeichen trugen.

Übrig blieben 4 Strukturmöglichkeiten, zwischen denen erst nach einigen Verfeinerungsschritten entschieden werden konnte. Die 4 Synthesen wurden nebeneinander berechnet. Nachdem etwa die Hälfte

---

[+)] Der z.T. überraschend große Anteil der C-Atome an der Gesamt-Streuamplitude, besonders bei Reflexen mit ungeraden h- oder k-Indices ist verständlich durch die pseudosymmetrische Anordnung der S-Atome im Gegensatz zu der nur durch die allgemeine Raumgruppensymmetrie bestimmten Lage der C-Atome.

der beobachteten Strukturfaktoren in die Synthesen aufgenommen waren, zeichnete sich bereits die endgültige Struktur durch einen deutlich niedrigeren Zuverlässigkeitsindex

$$R = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|} \qquad \text{(XVII)}$$

aus (hier nur für beobachtete Reflexe berechnet). Während für die drei restlichen Strukturvorschläge noch R-Werte von 0,30 berechnet wurden, ergab sich für die später verfeinerte Anordnung auf der gleichen Stufe bereits ein Wert von 0,19. Damit war die grundsätzlich richtige Form der Projektion der Struktur auf (001) gegeben.

Zur Ermittlung der z-Parameter wurde anschließend eine Fourier-Projektion auf (100) gerechnet, wobei die Parameter in y-Richtung der schon weitgehend verfeinerten Projektion auf (001) entnommen werden konnten. Zunächst mußten jedoch nebeneinander 2 Synthesen (mit positivem und mit negativem F_{002}) begonnen werden, unter denen aber mit Hilfe der gegebenen y-Parameter und durch Symmetrie- und Abstandsüberlegungen bald die richtige erkannt werden konnte. Auch hier bewährte sich die oben beschriebene Methode, Kohlenstoff-F_c-Werte (mit ungefähren C-Positionen berechnet) in bestimmten Fällen als maßgeblich für das Vorzeichen des Gesamt-Strukturfaktors anzusehen. Durch die vorgegebenen y-Parameter war (nach dem Ausscheiden der Synthese mit positivem F_{002}) nur noch eine nichtäquivalente Verteilungsmöglichkeit für die C-Atome vorhanden.

2 Verfeinerung

Zur Verfeinerung wurden zunächst in der Projektion auf (001) fünf Zyklen von $(F_o - F_c)$-Synthesen gerechnet. Während sich bei der Bestimmung der genauen Parameter der Zentren der S-Atome keine Schwierigkeiten ergaben, machte sich in dieser Projektion bei der Verfeinerung der C-Parameter die teilweise Superposition von S- und C-Maxima störend bemerkbar. Jedes C-Atom hat in der Projektion zum nächsten S-Atom einen Abstand von nur 0,7 bis 0,8 Å.

Die gute Auflösung der Differenzsynthesen erlaubte jedoch eine Parameterbestimmung mit befriedigender Genauigkeit. Weder in den F_o-Synthesen noch in den (F_o-F_c)-Synthesen waren dagegen Maxima festzustellen, die sich sinnvoll den in der Struktur vorhandenen H-Atomen zuordnen ließen.

Die unter Zugrundelegung der y-Parameter aus der (noch nicht verfeinerten) Projektion auf (001) erhaltene Elektronendichte-Projektion auf (100) wurde in gleicher Weise durch (F_o-F_c)-Synthesen verfeinert. Nach Einsetzen aller beobachteten Reflexe wurden noch 4 Zyklen dafür benötigt. Während die C-Atome in der Projektion auf (100) gut aufgelöst erschienen, erforderte die Ermittlung der S-Positionen besondere Aufmerksamkeit, da sich praktisch immer 3 S-Atome gegenseitig überlagerten. Auch hier gestattete aber die gute Auflösung der Differenzsynthesen eine eindeutige Interpretation.

Die aus beiden Projektionen durch unabhängige Verfeinerung gewonnenen y-Parameter waren für 8 von 12 S-Atomen und 2 von 4 C-Atomen auf $\pm$ 0,0005 identisch, bei 4 S-Atomen und 2 C-Atomen bestanden Differenzen von maximal 0,002. Hier wurde für die endgültigen Parameter der Mittelwert gebildet.

Die ermittelten x-, y- und z-Atomparameter sind in Tabelle 3 in Bruchteilen der Kantenlängen der Elementarzelle zusammengefaßt. Für die nach Cruickshank[34] (vgl. auch [72], S.288) mit Hilfe der Beziehung

$$\sigma(x_n) = \frac{K}{\sqrt{2}\,Z_n}\,\frac{\pi}{2p}\left(\frac{1}{A}\sum_{n=1}^{N} Z_n^2\right)^{1/2} \qquad \text{(XVIII)}$$

ermittelten Standardabweichungen der Atomkoordinaten ergab sich mit p = 4,0 (berechnet nach Gl. (XI)) und einem angenommenen Maximalfehler der F_o-Werte von 6 bis 8 % folgende durchschnittliche Größe: $\pm$ 0,007 für die Koordinaten der S-Atome und $\pm$ 0,025 für die C-Atome.

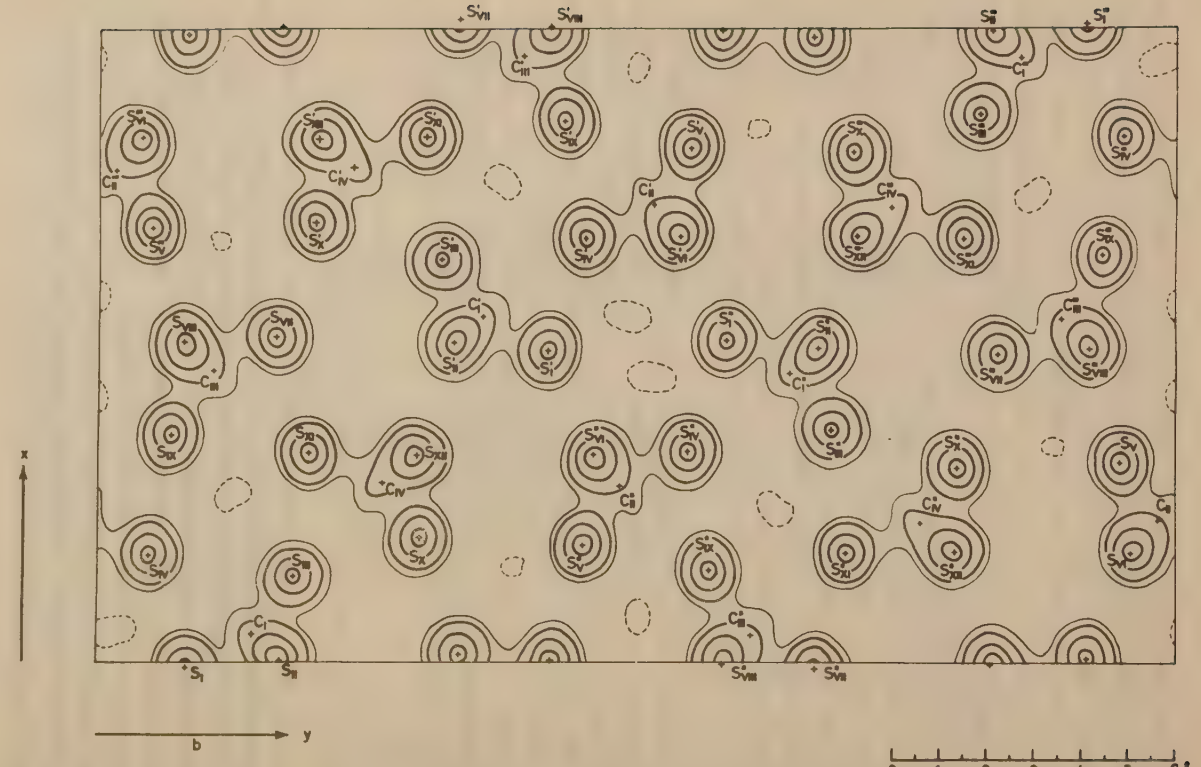
Beziehung (XVIII) gilt unter der Annahme, daß der mittlere Fehler von F_o proportional dem Betrag von F_o ist , d.h. daß gilt: $\sigma(F_o) = K \cdot F_o$. A ist der Flächeninhalt der Projektion, Z_n ist die

Ordnungszahl des betrachteten Atoms n; summiert wird über die Quadrate der Kernladungszahlen aller Atome der Elementarzelle.

Tabelle 3

Atomart	Parameter		
	x	y	z
C_I	0,044	0,145	0,447
C_{II}	0,219	0,986	0,935
C_{III}	0,455	0,105	0,479
C_{IV}	0,282	0,262	0,918
S_I	$0,990_0$	0,083	0,333
S_{II}	$0,004_5$	0,169	0,718
S_{III}	$0,135_0$	0,182	0,299
S_{IV}	$0,170_0$	0,048	0,816
S_V	$0,316_0$	0,948	0,805
S_{VI}	$0,171_0$	0,960	0,195
S_{VII}	$0,512_5$	0,165	0,349
S_{VIII}	$0,501_5$	0,081	0,746
S_{IX}	$0,356_5$	0,068	0,353
S_X	$0,195_0$	0,298	0,752
S_{XI}	$0,329_0$	0,195	0,840
S_{XII}	$0,325_0$	0,296	0,171

Die für die gesamte Elementarzelle berechneten Strukturfaktoren F_c sind in Tabelle 4 und 5 den beobachteten Werten $|F_o|$ gegenübergestellt. Für die nicht beobachteten Reflexe wurden, sofern sie nicht systematisch ausgelöscht waren, die nach Hamilton[57] berechneten, für eine zentrosymmetrische Projektion wahrscheinlichsten $|F_o|$-Werte eingesetzt (berechnet mit $I = I_{min.}/3$; $I_{min.}$ ist die schwächste beobachtete Intensität).
Abbildung 3 und 4 zeigen die Fourier-Elektronendichteprojektionen der Elementarzelle auf (001) und (100).


x
b
y
0 1 2 3 4 5 6 Å

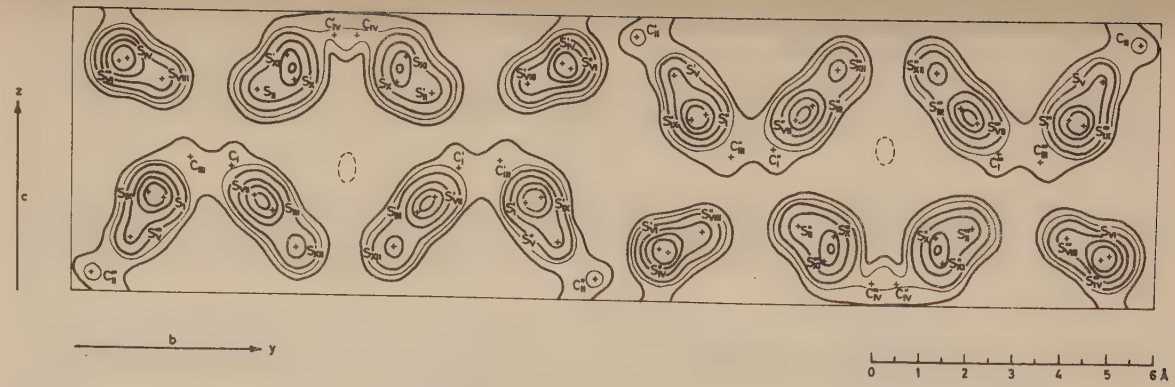


Abb.3 (oben): $SC(SH)_2$: Absolute Fourier-Projektion nach [001]. Die Höhenschichtlinien sind für 2,5; 5; 10; 15 e/Å^2 gezeichnet. Die gestrichelte Null-Linie umrandet Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte (Bereiche bis etwa -0,7 e/Å^2). F_{000} wurde theoretisch eingeführt; der Konvergenzfaktor für die F_o-Werte beträgt $\exp[-1{,}0(\sin\vartheta/\lambda)^2]$. Höhe der den S-Atomen entsprechenden Maxima: einheitlich 18 - 19 e/Å^2.

Abb.4 (unten): $SC(SH)_2$: Absolute Fourier-Projektion nach [100]. Die Höhenschichtlinien sind für 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 e/Å^2 gezeichnet. Innerhalb der gestrichelten Null-Linie liegen Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte (bis etwa -0,6 e/Å^2). F_{000} wurde theoretisch eingeführt; der Konvergenzfaktor für die F_o-Werte beträgt $\exp[-2{,}5(\sin\vartheta/\lambda)^2]$. Ermittelte Elektronendichtemaxima: bei Überlagerung von 2 S-Atomen: etwa 30 e/Å^2; für ein einzelnes S-Atom: etwa 17 - 18 e/Å^2; für ein C-Atom: etwa 7 - 8 e/Å^2.

Tabelle 4

hk0	$\|F_o\|$	F_c	hk0	$\|F_o\|$	F_c
000		+896,0	1 20 0	(11,5)	+ 11,6
020	(5,3)	+ 5,8	1 23 0	30,8	+ 32,7
040	(5,8)	- 4,6	200	(5,6)	- 8,5
060	(6,3)	+ 16,5	210	(5,7)	+ 4,5
080	330,0	-324,5	220	(5,8)	+ 1,0
0 10 0	(7,6)	- 2,0	230	(5,9)	+ 2,7
0 12 0	(8,4)	- 0,8	240	213,4	-229,0
0 14 0	(9,2)	- 12,6	250	50,6	+ 50,3
0 16 0	(10,0)	+ 13,9	260	(6,4)	- 3,5
0 18 0	(10,8)	- 15,3	270	52,4	- 56,5
0 20 0	22,1	+ 25,6	280	27,7	+ 31,4
0 24 0	58,8	+ 50,2	290	37,8	- 31,3
110	(5,3)	+ 4,3	2 10 0	(7,8)	- 8,7
120	(5,4)	- 9,5	2 11 0	37,4	+ 32,5
130	17,2	- 15,9	2 12 0	206,5	+194,0
140	(5,8)	- 1,9	2 13 0	(9,0)	- 10,3
150	59,4	+ 61,8	2 14 0	(9,3)	+ 8,0
160	79,2	+ 75,4	2 15 0	44,0	+ 46,6
170	45,5	+ 40,6	2 16 0	51,5	- 59,0
180	12,3	- 9,1	2 17 0	30,8	+ 33,5
190	15,4	- 18,1	2 18 0	(10,8)	+ 9,5
1 10 0	106,3	+ 95,3	2 19 0	(11,1)	- 7,8
1 11 0	(8,0)	- 11,2	2 20 0	90,2	- 76,2
1 12 0	(8,4)	- 4,2	2 23 0	30,8	- 36,1
1 13 0	23,2	- 26,1	310	28,6	- 24,1
1 14 0	(9,2)	- 0,5	320	77,0	- 80,2
1 15 0	48,4	- 34,4	330	39,2	- 42,0
1 16 0	(10,0)	+ 14,3	340	19,2	+ 18,0
1 17 0	16,4	- 2,8	350	26,4	- 31,9
1 18 0	52,8	- 56,6	360	64,0	- 58,2
1 19 0	(11,1)	- 14,0	370	41,8	- 42,8

hk0	$\|F_o\|$	F_c	hk0	$\|F_o\|$	F_c
380	(7,4)	+ 2,9	4 19 0	(11,7)	+ 6,8
390	(7,6)	- 3,2	4 20 0	30,8	- 30,8
3 10 0	(8,0)	- 6,4	4 24 0	33,8	+ 42,3
3 11 0	40,9	+ 32,2	510	(4,9)	+ 7,3
3 12 0	(8,8)	- 4,2	520	46,2	+ 46,1
3 13 0	26,0	+ 32,6	530	63,8	+ 60,3
3 14 0	25,4	+ 21,8	540	(7,4)	- 4,1
3 15 0	81,6	+ 70,7	550	19,8	- 19,6
3 16 0	(10,2)	- 3,2	560	32,6	+ 40,6
3 17 0	(10,6)	+ 4,1	570	17,8	+ 24,0
3 18 0	(11,0)	- 9,8	580	(8,1)	- 2,7
3 19 0	(11,3)	- 4,0	590	(8,6)	+ 1,5
3 20 0	(11,7)	- 2,4	5 10 0	73,9	- 79,5
3 23 0	39,6	- 33,0	5 11 0	38,5	- 32,9
400	81,8	+ 73,2	5 12 0	(9,6)	+ 3,3
410	50,6	- 45,1	5 13 0	24,2	+ 15,6
420	11,0	- 9,6	5 14 0	(10,2)	+ 5,1
430	66,0	+ 63,6	5 15 0	39,6	- 36,5
440	90,2	- 79,4	5 16 0	(11,0)	- 1,3
450	44,2	+ 36,9	5 17 0	(11,1)	- 1,8
460	(7,4)	- 7,7	5 18 0	54,6	+ 56,3
470	13,2	- 19,0	600	330,0	+332,2
480	32,6	+ 42,0	610	(7,8)	- 1,9
490	(8,0)	- 2,9	620	(8,0)	+ 17,7
4 10 0	(8,4)	+ 4,4	630	28,6	- 28,8
4 11 0	30,3	- 17,7	640	(8,1)	- 14,2
4 12 0	121,2	+115,0	650	(8,1)	- 12,3
4 13 0	19,8	- 18,6	660	(8,4)	0,0
4 14 0	(9,8)	+ 16,4	670	22,0	- 22,3
4 15 0	30,8	- 41,5	680	187,2	-197,0
4 16 0	59,4	- 67,5	690	(9,2)	- 4,3
4 17 0	37,4	- 27,9	6 10 0	(9,3)	- 10,9
4 18 0	(11,3)	+ 1,1	6 11 0	41,8	+ 36,5

hk0	$\|F_o\|$	F_c	hk0	$\|F_o\|$	F_c
6 12 0	(10,0)	- 3,9	8 10 0	(10,6)	- 0,9
6 13 0	62,6	+ 53,0	8 11 0	32,4	+ 36,6
6 14 0	(10,6)	- 6,6	8 12 0	145,2	+149,5
6 15 0	(11,0)	- 9,4	8 13 0	27,1	- 28,3
6 16 0	(11,3)	- 3,0	8 14 0	(11,7)	+ 2,0
6 17 0	(11,5)	+ 10,9	910	(10,0)	- 13,2
6 18 0	(11,9)	- 8,8	920	46,2	- 47,6
710	(8,6)	+ 3,0	930	26,4	- 26,6
720	32,4	+ 37,6	940	(10,2)	+ 8,1
730	32,2	- 37,8	950	(10,3)	+ 3,5
740	(8,8)	- 2,4	960	61,6	- 62,3
750	40,6	+ 45,1	970	(10,6)	+ 3,0
760	54,8	+ 61,4	980	(10,8)	+ 1,6
770	(9,3)	- 3,5	990	15,4	+ 13,8
780	(9,6)	- 1,9	9 10 0	(11,1)	+ 6,6
790	(9,8)	- 11,0	9 11 0	42,5	+ 44,0
7 10 0	(10,0)	- 6,6	9 12 0	(11,7)	0,0
7 11 0	(10,3)	+ 12,7	9 13 0	(11,9)	+ 10,9
7 12 0	(10,6)	- 0,7	9 14 0	53,9	+ 49,8
7 13 0	53,6	- 58,7	10 0 0	53,9	+ 47,8
7 14 0	(11,1)	- 9,7	10 1 0	39,6	- 41,2
7 15 0	22,0	- 21,5	10 2 0	(10,8)	- 14,9
7 16 0	(11,7)	+ 5,1	10 3 0	50,6	+ 51,5
800	(9,2)	+ 2,0	10 4 0	(11,0)	- 12,5
810	(9,3)	+ 15,4	10 5 0	62,7	+ 57,3
820	(9,3)	- 2,5	10 6 0	(11,1)	+ 1,6
830	(9,3)	+ 9,7	10 7 0	49,3	- 42,6
840	76,4	- 80,9	10 8 0	27,5	- 22,2
850	33,0	+ 31,1	11 1 0	(11,5)	+ 8,7
860	(9,8)	+ 1,3	11 2 0	35,9	+ 38,5
870	(10,0)	- 11,6	11 3 0	27,1	+ 28,7
880	(10,2)	- 3,3	11 4 0	(11,7)	+ 2,5
890	59,4	- 56,4	12 0 0	81,4	+ 74,7

Tabelle 5

Okl	$\|F_o\|$	F_c	Okl	$\|F_o\|$	F_c
000		+896,0	0 18 1	17,4	- 15,6
020	(6,8)	+ 5,8	0 19 1	86,0	- 69,1
040	(7,3)	- 4,7	0 20 1	59,1	+ 54,3
060	(7,8)	+ 17,1	0 21 1	(10,4)	- 19,0
080	336,0	-345,0	0 22 1	(10,5)	+ 14,7
0 10 0	(8,3)	- 2,2	0 23 1	20,9	- 28,6
0 12 0	(8,6)	- 0,9	0 24 1	(11,1)	+ 3,3
0 14 0	(8,9)	- 15,3	002	264,2	-280,0
0 16 0	(9,2)	+ 17,7	012	92,1	+100,5
0 18 0	(9,8)	- 20,3	022	(7,9)	+ 3,8
0 20 0	29,7	+ 36,3	032	82,6	+ 78,6
0 22 0	(10,5)	- 4,8	042	(8,1)	- 10,0
0 24 0	73,5	+ 80,7	052	33,0	+ 30,0
001	(7,5)	- 9,8	062	(8,5)	- 12,6
011	(7,5)	+ 9,6	072	47,0	+ 48,6
021	(7,7)	- 0,5	082	197,0	+208,0
031	36,5	- 31,8	092	30,5	- 35,6
041	122,6	+136,0	0 10 2	(8,8)	- 3,6
051	41,7	+ 37,9	0 11 2	60,0	- 62,0
061	(7,9)	+ 6,6	0 12 2	16,0	+ 17,5
071	41,7	+ 30,7	0 13 2	21,8	+ 23,4
081	(7,9)	+ 0,4	0 14 2	(9,3)	+ 18,1
091	34,8	+ 28,0	0 15 2	20,9	- 18,6
0 10 1	(8,5)	+ 10,3	0 16 2	(9,8)	- 11,4
0 11 1	69,7	+ 60,7	0 17 2	(9,9)	+ 13,6
0 12 1	100,0	- 98,6	0 18 2	(10,1)	+ 15,4
0 13 1	(8,8)	- 2,0	0 19 2	(10,4)	- 12,4
0 14 1	16,0	- 16,9	0 20 2	19,2	- 24,7
0 15 1	20,9	- 17,3	0 21 2	37,4	- 36,5
0 16 1	(9,3)	+ 12,6	0 22 2	(11,0)	- 15,1
0 17 1	24,4	- 26,8	0 23 2	(11,4)	- 8,8

Okl	$\|F_o\|$	F_c	Okl	$\|F_o\|$	F_c
0 24 2	85,3	- 74,7	074	50,5	- 53,0
003	(8,7)	- 22,8	084	(10,0)	+ 1,7
013	60,0	- 60,1	094	(10,1)	+ 13,0
023	16,0	- 18,9	0 10 4	(10,2)	+ 17,5
033	60,0	- 55,5	0 11 4	(10,4)	+ 3,5
043	86,0	- 83,2	0 12 4	(10,4)	- 8,6
053	(8,9)	- 8,7	0 13 4	21,7	- 27,3
063	(9,0)	+ 8,7	0 14 4	(10,6)	- 19,1
073	30,4	- 31,0	0 15 4	(10,8)	+ 18,9
083	(9,1)	+ 9,0	0 16 4	(11,0)	- 12,7
093	16,5	+ 27,0	0 17 4	(11,5)	- 16,9
0 10 3	(9,3)	+ 5,3	0 18 4	(11,7)	- 5,1
0 11 3	(9,4)	+ 11,5	0 19 4	17,4	+ 16,5
0 12 3	162,0	+183,5	0 20 4	(12,0)	+ 1,2
0 13 3	(9,8)	- 5,3	0 21 4	47,0	+ 46,6
0 14 3	17,5	+ 22,9	005	(10,5)	+ 21,7
0 15 3	52,5	- 48,8	015	62,6	+ 72,7
0 16 3	(10,2)	- 7,5	025	52,5	+ 52,7
0 17 3	(10,4)	+ 3,3	035	38,2	+ 30,4
0 18 3	(10,5)	+ 12,6	045	40,0	+ 41,9
0 19 3	(10,8)	+ 7,1	055	(10,5)	+ 14,3
0 20 3	120,2	-120,0	065	21,7	- 25,9
0 21 3	(11,4)	- 0,9	075	(10,8)	+ 2,2
0 22 3	(11,7)	- 20,0	085	20,9	- 22,9
0 23 3	65,8	+ 54,6	095	74,0	- 70,2
0 24 3	(12,4)	- 1,9	0 10 5	37,4	- 40,9
004	(9,6)	+ 5,4	0 11 5	53,1	- 49,0
014	19,4	- 24,4	0 12 5	85,3	- 90,1
024	(9,6)	- 4,3	0 13 5	(11,7)	+ 5,3
034	52,5	- 48,1	0 14 5	(11,8)	+ 8,1
044	(9,8)	- 4,8	0 15 5	54,8	+ 47,9
054	26,1	- 32,0	0 16 5	(12,2)	- 2,2
064	(9,8)	+ 8,3	006	59,2	+ 60,8

Okl	$\|F_o\|$	F_c	Okl	$\|F_o\|$	F_c
016	(12,0)	- 11,9	0 10 6	(12,5)	- 13,3
026	(12,0)	+ 15,3	0 11 6	34,8	+ 32,8
036	(12,2)	- 6,8	0 12 6	(12,7)	- 20,0
046	(12,2)	- 0,7	007	(13,8)	- 19,8
056	(12,2)	+ 4,2	017	47,0	- 39,6
066	(12,4)	- 1,1	027	47,0	- 46,1
076	(12,5)	- 1,0	037	(13,9)	- 5,1
086	52,2	- 48,7	047	(13,9)	- 6,2
096	(12,5)	+ 17,3			

Für den Standardfehler der ermittelten Elektronendichten ergibt die Beziehung

$$\sigma(\varrho_o) = K \left(\frac{p}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{A} \sum_{n=1}^{N} Z_n^2 \right)^{1/2} \qquad \text{(XIX)}$$

(Cruickshank[34], vgl. auch [72], S.288; Erklärung der Zeichen bei Gl. (XVIII), S.28) in der Projektion auf (001):

$$\sigma(\varrho_o) = \pm 0{,}5\ e/\text{Å}^2,$$

in der Projektion auf (100):

$$\sigma(\varrho_o) = \pm 0{,}7\ e/\text{Å}^2.$$

Folgende B-Werte der isotropen Temperaturfaktoren $\exp -B(\sin\vartheta/\lambda)^2$ wurden ermittelt: $B_{[001]} = 3{,}2$ und $B_{[100]} = 1{,}5$ (vgl. die Abbildungen 5 und 6).

Nach der endgültigen Verfeinerung ergaben sich für die Zuverlässigkeitsquotienten R (berechnet nach Gl. (XVII), S.27):

$$R_{[001]} = 0{,}088 \quad \text{und} \quad R_{[100]} = 0{,}090.$$

Werden auch die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt:

$$R'_{[001]} = 0{,}152 \quad \text{und} \quad R'_{[100]} = 0{,}166.$$

Die große Differenz zwischen R- und R'-Werten wird durch die außergewöhnlich große Zahl nicht beobachteter Reflexe (50% bzw. 56% der möglichen Flächen) verständlich.

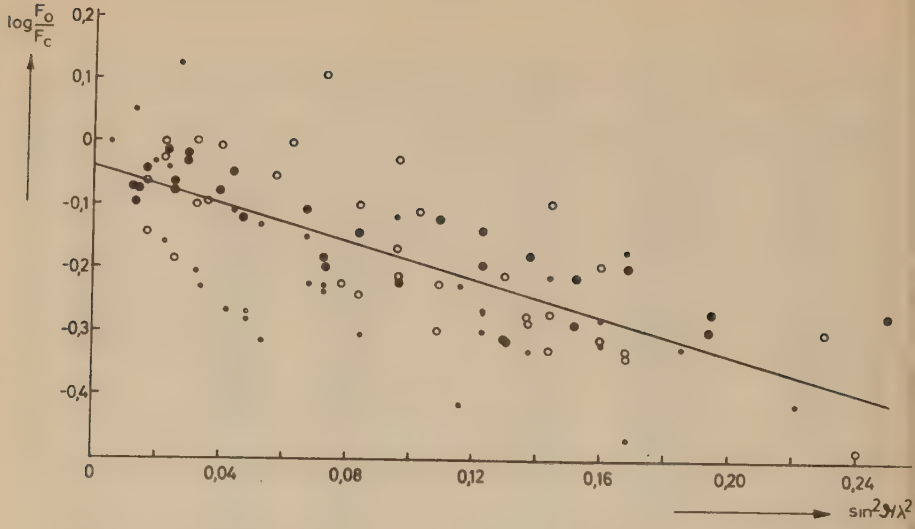
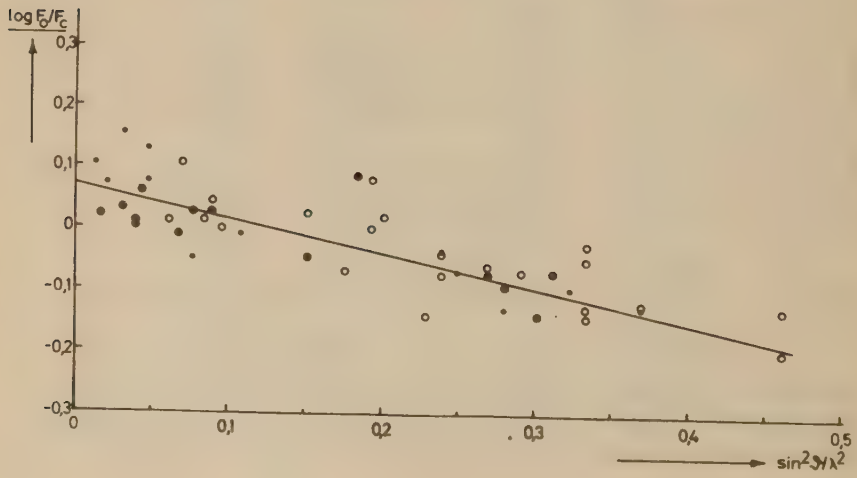


Abb.5: log F_o/F_c aufgetragen gegen $(\sin\vartheta/\lambda)^2$ für die Flächen (hk0). Es ergibt sich: B = 3,2 und k = 1,10.

Abb.6: log F_o/F_c aufgetragen gegen $(\sin\vartheta/\lambda)^2$ für die Flächen (0kl). Daraus ermittelte Werte: B = 1,5 und k = 0,85.



VI Beschreibung der Struktur

In Tabelle 6 sind die ermittelten Abstände und Winkel zwischen den Atomschwerpunkten zusammengestellt. Die maximale Fehlerbreite der angegebenen Werte beträgt ± 0,03 Å für die C-S-Abstände, ± 0,015 Å für die S-S-Abstände und ± 1,5° für die S-C-S-Valenzwinkel.

Abbildung 7 zeigt die Projektion der Struktur (mit Ausnahme der nicht lokalisierten H-Atome) in [001]-Richtung.

Die Struktur besteht aus einer Anordnung isolierter $SC(SH)_2$-Moleküle, die über H-Brückenbindungen zu größeren Aggregaten assoziiert sind. Daß in der Struktur Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, konnte infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Abschnitt B VII 2).

Die CS_3-Gruppen sind planar. Die aus den Fourier-Synthesen ermittelte experimentelle Abweichung des C-Atoms von der durch die drei Liganden-S-Atome gebildeten Ebene beträgt in keiner der 4 nichtäquivalenten Gruppen mehr als 0,03 Å und liegt damit innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Wie die intramolekularen S-S-Abstände zeigen (Werte zwischen 2,94 und 3,02 Å), sind die gebildeten CS_3-Dreiecke fast gleichseitig, wobei die Winkel S-C-S in keinem Falle mehr als 1,4° von dem Mittelwert 120,0° abweichen. Die CS_3-Ebenen sind in einem Winkel von etwa 65 ± 5° gegen die (001)-Fläche geneigt.

Besonders wichtig für die Interpretation der Elektronendichte-Projektionen waren die ermittelten C-S-Abstände. Sie mußten

1) Auskunft geben über den Grad der Entartung und die Bindungsordnung der drei C-S-Bindungen innerhalb einer CS_3-Baugruppe und vor allem

2) zeigen, welches der zunächst nicht unterscheidbaren S-Atome dem in der klassischen Strichformel

doppelt gebundenen entspricht und welche den SH-Gruppen zuzuordnen sind.+)

+) Ein (denkbarer) vollständiger Bindungsausgleich innerhalb der CS_3-Gruppen mit symm. Protonenverteilung war unwahrscheinlich.

Tabelle 6

a) Intramolekulare Abstände und Valenzwinkel[+)]

$C_I - S_I$	1,71 Å		$\sphericalangle S_I - C_I - S_{II}$	119,0°
$C_I - S_{II}$	1,76		$\sphericalangle S_I - C_I - S_{III}$	119,1
$C_I - S_{III}$	1,70	x)	$\sphericalangle S_{II} - C_I - S_{III}$	121,3
$C_{II} - S_{IV}$	1,69	x)	$\sphericalangle S_{IV} - C_{II} - S_V$	120,4
$C_{II} - S_V$	1,72		$\sphericalangle S_{IV} - C_{II} - S_{VI}$	120,0
$C_{II} - S_{VI}$	1,75		$\sphericalangle S_V - C_{II} - S_{VI}$	119,0
$C_{III} - S_{VII}$	1,73		$\sphericalangle S_{VII} - C_{III} - S_{VIII}$	118,6
$C_{III} - S_{VIII}$	1,77		$\sphericalangle S_{VII} - C_{III} - S_{IX}$	120,0
$C_{III} - S_{IX}$	1,70	x)	$\sphericalangle S_{VIII} - C_{III} - S_{IX}$	119,6
$C_{IV} - S_X$	1,71		$\sphericalangle S_X - C_{IV} - S_{XI}$	120,4
$C_{IV} - S_{XI}$	1,69	x)	$\sphericalangle S_X - C_{IV} - S_{XII}$	119,1
$C_{IV} - S_{XII}$	1,77		$\sphericalangle S_{XI} - C_{IV} - S_{XII}$	118,3
$S_I - S_{II}$	2,99 Å		$S_{VII} - S_{VIII}$	3,01 Å
$S_I - S_{III}$	2,94		$S_{VII} - S_{IX}$	2,97
$S_{II} - S_{III}$	3,02		$S_{VIII} - S_{IX}$	3,00
$S_{IV} - S_V$	2,96		$S_X - S_{XI}$	2,95
$S_{IV} - S_{VI}$	2,98		$S_X - S_{XII}$	3,00
$S_V - S_{VI}$	2,99		$S_{XI} - S_{XII}$	2,97

[+)] Die Indizierung der Atome entspricht der in Abbildung 3 und 4 (Seite 30-31) angegebenen.

x) C-S-"Doppelbindungen" (siehe Text)

b) Intermolekulare S-S-Abstände[+)]

$S_I - S_I''$	4,24; 5,43 Å		$S_V - S_{VI}$	4,07	Å
$S_I - S_{II}$	4,11		$S_V - S_{VII}'$	3,53	
$S_I - S_{IV}$	3,93; 3,78		$S_V - S_{VIII}$	3,88	
$S_I - S_{IV}'$	3,73		$S_V - S_{VIII}'$	4,08; 3,63	
$S_I - S_{VI}$	3,75		$S_V - S_{IX}$	4,24; 3,83	
$S_I - S_{VI}''$	3,62; 3,88		$S_V - S_X''$	4,28; 4,71	
$S_I - S_{XII}'$	3,61		$S_V - S_{XII}''$	3,90	
$S_{II} - S_{III}$	3,84		$S_{VI} - S_{IX}$	3,56	
$S_{II} - S_{IV}$	3,54		$S_{VI} - S_X''$	4,07	
$S_{II} - S_{VI}''$	3,75		$S_{VI} - S_{XII}''$	5,26; 4,28	
$S_{II} - S_{VII}'$	5,27; 4,33		$S_{VII} - S_{VIII}$	4,02	
$S_{II} - S_X$	3,85		$S_{VII} - S_X'$	3,48; 4,34	
$S_{II} - S_{XI}'$	3,90		$S_{VII} - S_{XI}$	3,82; 3,90	
$S_{II} - S_{XII}'$	3,64; 4,06		$S_{VII} - S_{XII}$	3,98	
$S_{III} - S_{IV}$	4,31; 4,18		$S_{VIII} - S_{VIII}''$	4,72; 4,66	
$S_{III} - S_{VII}'$	3,82		$S_{VIII} - S_{IX}$	4,06	
$S_{III} - S_{IX}$	3,88		$S_{VIII} - S_{IX}''$	3,90	
$S_{III} - S_X$	3,81; 4,22		$S_{VIII} - S_X'$	3,73	
$S_{III} - S_{XI}$	4,08; 3,72		$S_{VIII} - S_{XI}$	3,47	
$S_{III} - S_{XII}$	3,66		$S_{IX} - S_{XI}$	4,07; 4,18	
$S_{IV} - S_{VI}$	4,16		$S_X - S_{XII}$	3,82	
$S_{IV} - S_{IX}$	4,02; 3,68		$S_{XI} - S_{XII}$	4,55	
$S_{IV} - S_{XI}$	3,92				

[+)] Sind zwei Abstände angegeben, so bezieht sich der an erster Stelle stehende auf diejenige Anordnung, bei der das mit einer niedrigeren Zahl indizierte S-Atom in z-Richtung unten liegt (bezogen auf die in Abbildung 4 gewählte Aufstellung).

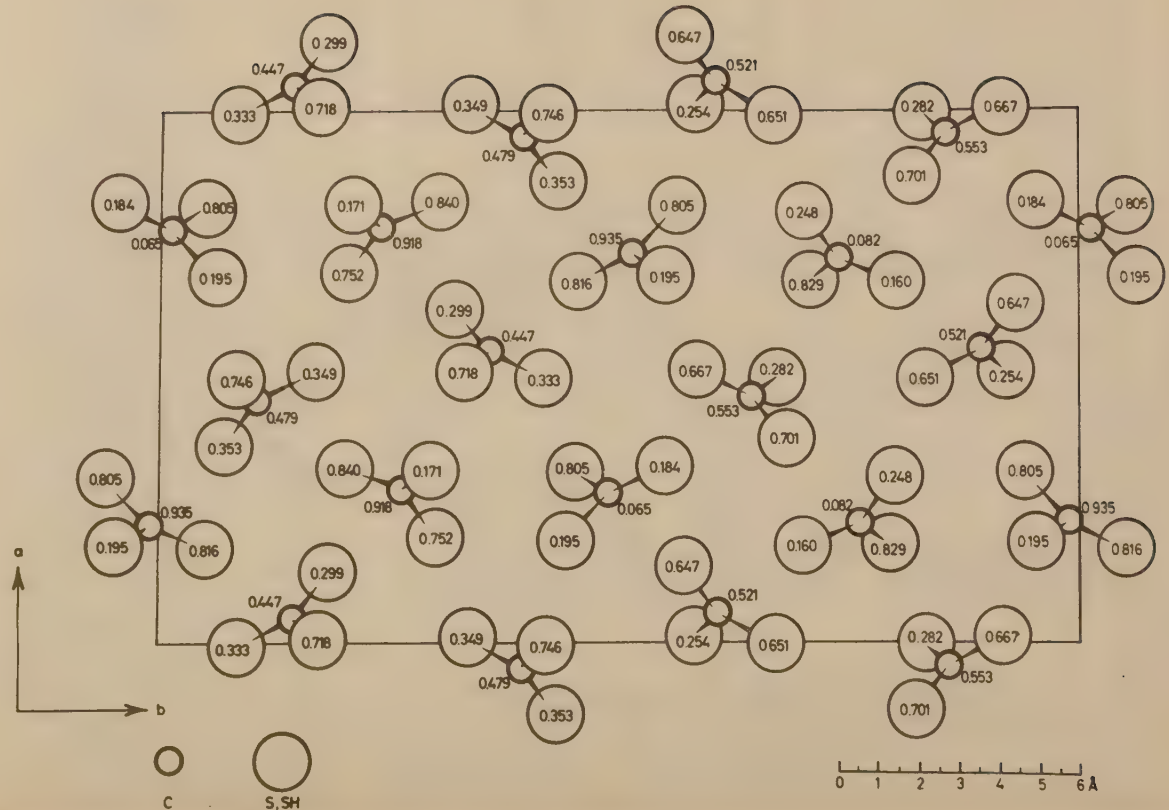

0.299
0.447
0.333
0.718
0.349
0.746
0.479
0.353
0.647
0.521
0.254
0.651
0.282
0.667
0.553
0.701
0.184
0.805
0.065
0.195
0.171
0.840
0.918
0.752
0.805
0.935
0.816
0.195
0.248
0.082
0.829
0.160
0.184
0.805
0.065
0.195
0.299
0.447
0.718
0.333
0.746
0.349
0.479
0.353
0.667
0.282
0.553
0.701
0.647
0.521
0.651
0.254
0.840
0.171
0.918
0.752
0.805
0.184
0.065
0.195
0.248
0.082
0.160
0.829
0.805
0.935
0.195
0.816
0.299
0.447
0.718
0.333
0.647
0.521
0.254
0.651
0.349
0.746
0.479
0.353
0.282
0.667
0.553
0.701
a
b
C
S, SH
0 1 2 3 4 5 6 Å

Abb. 7: Projektion der Atomschwerpunkte von $SC(SH)_2$ nach [001]. Angegebene Zahlenwerte: z-Parameter der Atome in Bruchteilen der Elementarkantenlänge.

Wie Tabelle 6 zeigt, liegen die ermittelten Abstände zwischen 1,69 und 1,77 Å mit einer Standardabweichung von ± 0,03 Å. Diese Standardabweichung liegt in der Größenordnung der Fehlergrenzen eines Großteils der bisher ermittelten C-S-Abstände (± 0,015 bis 0,06 Å), bei einigen Präzisionsbestimmungen konnten jedoch Genauigkeiten von ± 0,006 Å erzielt werden (vgl. Tabelle 9).
Zur Bewertung der in der vorliegenden Strukturbestimmung ermittelten Fehlergrenzen muß berücksichtigt werden, daß die Herstellung von Einkristall-Röntgenaufnahmen der bei Zimmertemperatur flüssigen Substanz mit recht großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft war. Die Qualität der Aufnahmen konnte deshalb naturgemäß nicht ganz der Qualität entsprechen, die bei Substanzen erreicht werden kann, die bei Zimmertemperatur fest sind. Zu letzterer Gruppe gehören praktisch alle bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen mit C-S-Bindungen.
In jeder der vier nichtäquivalenten CS_3-Gruppen ist jeweils ein C-S-Abstand mit 1,75 - 1,77 Å etwas länger als die beiden übrigen. Er ist offensichtlich einer C-SH-Bindung zuzuordnen. Die übrigen Bindungen wurden in eine Gruppe mit Bindungslängen von 1,69 und 1,70 Å (C_I-S_{III}, C_{II}-S_{IV}, C_{III}-S_{IX}, C_{IV}-S_{XI}) und eine solche mit 1,71 bis 1,73 Å (C_I-S_I, C_{II}-S_V, C_{III}-S_{VII}, C_{IV}-S_X) aufgeteilt. Diese Einteilung mußte jedoch zunächst unter Vorbehalt geschehen, da die geringen Abstandsunterschiede bei der angenommenen maximalen Fehlerbreite von ± 0,03 Å für die C-S-Bindungen nicht ohne weiteres als signifikant angesehen werden konnten+).

+) Daß die tatsächliche Fehlerbreite jedoch wahrscheinlich kleiner ist, zeigt die geringe Streuung der ermittelten Abstandswerte. Für das arithmetische Mittel einer Gruppe gleichwertiger Bindungsabstände (4 unabhängige Werte) gilt $\sigma(C\text{-}S)/\sqrt{4} = 0{,}015$ Å.

Folgende Überlegung führte jedoch zu einer plausiblen Zuordnung: Beim Betrachten der Projektion der Struktur auf (001) (vgl. Abbildung 3 und 7) fällt die ringförmige symmetrische Anordnung je vierer CS_3-Gruppen in pseudotetragonaler Symmetrie auf. In Abbildung 3 sind die Vierergruppen durch gleiche Strichindizierung gekennzeichnet. Es lag nahe, anzunehmen, daß innerhalb der Vierergruppen pseudosymmetrisch gleichwertige S-Atome auch gleichartig an die Zentral-C-Atome gebunden sind. Das war insbesondere zu erwarten, wenn die CS_3-Baugruppen (in symmetrischer Weise) durch sicherlich vorhandene H-Brückenbindungen zu höheren Aggregaten assoziiert sind. In der Tat zeigte sich, daß auf dieser Basis die zunächst provisorische Einteilung der S-Atome in drei Gruppen sinnvoll erklärt werden konnte, d.h. die S-Atome II, VI, VIII und XII entsprechen Thiol-S-Atomen, ebenso die Atome I, V, VII und X. Den Thiocarbonyl-S mußten die Atome III, IV, IX und XI entsprechen.

Die intermolekularen S-S-Abstände zeigen folgendes Bild: Es treten Werte im Bereich zwischen 3,47 und 5,27 Å auf, ohne daß sich die Abstände in deutlich voneinander zu unterscheidende Gruppen einteilen lassen. Die starke Streuung der Abstände ist zweifellos auf die nichterfaßten Positionen der H-Atome zurückzuführen. Es ist anzunehmen, daß die Rotation (und Schwingung) der Atome und Atomgruppen bei der Untersuchungstemperatur von -100°C noch nicht so stark angeregt ist, daß den H-Atomen keine lokalisierbaren Positionen zugeordnet werden können.

Sollten in der Struktur H-Brückenbindungen vorliegen, mußten sie zwischen S-Atomen zu suchen sein, zwischen denen besonders kurze Abstände ermittelt worden waren. In Betracht gezogen wurden alle Abstände unter 3,70 Å. Da die Summe zweier van der Waals-Radien für Schwefel nur etwa 3,50 bis 3,70 Å beträgt[17)83)], konnten jedoch alle Abstände zunächst auch als einfache van der Waals-Kontakte zwischen S-Atomen ohne Mitwirkung eines H-Atoms gedeutet werden.

Auffällig ist wiederum die symmetrische Anordnung kurzer S-S-Abstände innerhalb der in der Projektion (vgl. Abbildung 3 und 7) pseudotetragonalen Anordnungen von CS_3-Vierergruppen (S_{II}-

S_{IV} = 3,54, S_{III}-S_{XII} = 3,66, S_{VI}-S_{IX} = 3,56, S_{VIII}-S_{XI} = 3,47 Å), während alle anderen "kurzen" S-S-Abstände mehr oder weniger unsystematisch und unsymmetrisch verteilt sind.

Für eine versuchsweise Interpretation der Abstände im Hinblick auf H-Brückenbindungen mußten zunächst noch einige Fragen über Bindungswinkel diskutiert werden, an denen die S-H-Bindung beteiligt ist. Der Winkel R-S-H (R = beliebiger organischer oder anorganischer Rest) hat stets einen Wert zwischen 90 und 120° (vgl. z.B.[3]). Er beträgt z.B. beim Methanthiol etwa 99°, beim Äthanthiol etwa 113°, beim H_2S etwa 92°.

Über den Dihedralwinkel zwischen den CS_3-Ebenen und den durch die Atome C-S-H gebildeten Ebenen lassen sich dagegen keine sicheren Annahmen machen. In Verbindungen mit S-S-Gruppen beträgt der Dihedralwinkel wegen der Abstoßung benachbarter freier Elektronenpaare 90 ± 20°. Im Falle des $SC(SH)_2$ würden bei der Annahme einer Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren zweier benachbarter (über ein C aneinander gebundenen) S-Atome die S-H-Bindungen etwa senkrecht auf den CS_3-Ebenen stehen müssen. Da zwei benachbarte S-Atome aber immerhin 3,0 Å entfernt sind, ist es fraglich, ob überhaupt noch eine Elektronenabstoßung zustandekommt. In diesem Falle können die H-Atome in den CS_3-Ebenen liegen, so daß eine völlig planare Anordnung entsteht, wie z.B. (mit anderen Hybridisierungsverhältnissen) beim Harnstoff[106)107)] oder (mit Ausnahme der Methyl-H) beim Thioacetamid[104)].

Unter der Voraussetzung, daß der Dihedralwinkel in der Größenordnung von 90 ± 20° liegt, kann folgender, mit allen Strukturdaten zu vereinbarender, sehr wahrscheinlicher Strukturvorschlag unter Einbeziehung von H-Brücken gemacht werden:

Kontakte über H-Brücken liegen vor zwischen den Atomen S_{II}, S_{VI}, S_{VIII} und S_{XII} als H-Donator und entsprechend den auf Grund der C-S-Abstände schon als Thion-S identifizierten Atomen S_{IV}, S_{IX}, S_{XI} und S_{III} als H-Acceptor. Die H-Brücken können nur gewinkelt sein mit einem -S-H...S-Winkel von etwa 155 bis 160° und einem -H...S-Abstand von etwa 2,2 bis 2,3 Å bei einem angenommenen S-H-Abstand von 1,35 Å. Die Summe der van der Waals-Radien für S und H beträgt etwa 3,00 Å[17)83)]. Durch die H-Brücken ist jede

$SC(SH)_2$-Molekel innerhalb der in Abbildung 3 gleichindizierten Vierergruppen so mit der danebenliegenden, um etwa c/2 verschobenen und um etwa 90° gedrehten Molekel verknüpft, daß in der Art einer vierzähligen Pseudo-Schraubenachse in z-Richtung verlaufende, schraubenförmige Aggregate entstehen. Durch die Pseudo-Identitätsperiode von c/2 sind jeweils zwei identische Schraubenaggregate ineinander verschlungen. Durch die Raumgruppensymmetrie bedingt haben die vier durch die Elementarzelle verlaufenden Doppel-Schraubenaggregate abwechselnd Rechts- und Links-Drehsinn. In Abbildung 8 ist die Projektion in [100]-Richtung eines Ausschnittes der Struktur wiedergegeben, der einer solchen vorgeschlagenen Verknüpfung entspricht. Die möglichen H-Brücken sind gestrichelt angedeutet.
Ob außer den vorgeschlagenen Brückenbindungen noch weitere S-S-Kontakte auch außerhalb der beschriebenen Aggregate auftreten, kann mit dem vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht eindeutig entschieden werden.

VII Diskussion

1 C-S-Abstände

Die für $SC(SH)_2$ bestimmten interatomaren Abstände gelten für -100°C. Der unmittelbare Vergleich mit Abständen, die im allgemeinen bei Zimmertemperatur ermittelt wurden, erscheint jedoch ohne weiteres statthaft, denn Differenzen durch thermische Ausdehnung bzw. thermische Bewegung liegen innerhalb der Fehlergrenze zumindest der vorliegenden Bestimmung; (auch im Bereich der Festkörper ist die Temperatur ohnehin kein eindeutiges Kriterium für die Vergleichbarkeit zweier Zustände).
Auf eine Korrektur der Abstände in Bezug auf anisotrope Wärmebewegung und Rotationsschwingungen (vgl. Cruickshank[35)36)]) konnte im vorliegenden Fall wegen der tiefen Untersuchungstemperatur verzichtet werden. Wie die Arbeiten von Truter und Mitarbeitern, z.B. über Thioharnstoff[70)] und Thioacetamid[104)] zeigen, ergeben sich für Zimmertemperatur speziell im Fall der C-S-Bindungen durch derartige Korrekturen Änderungen der ermittelten

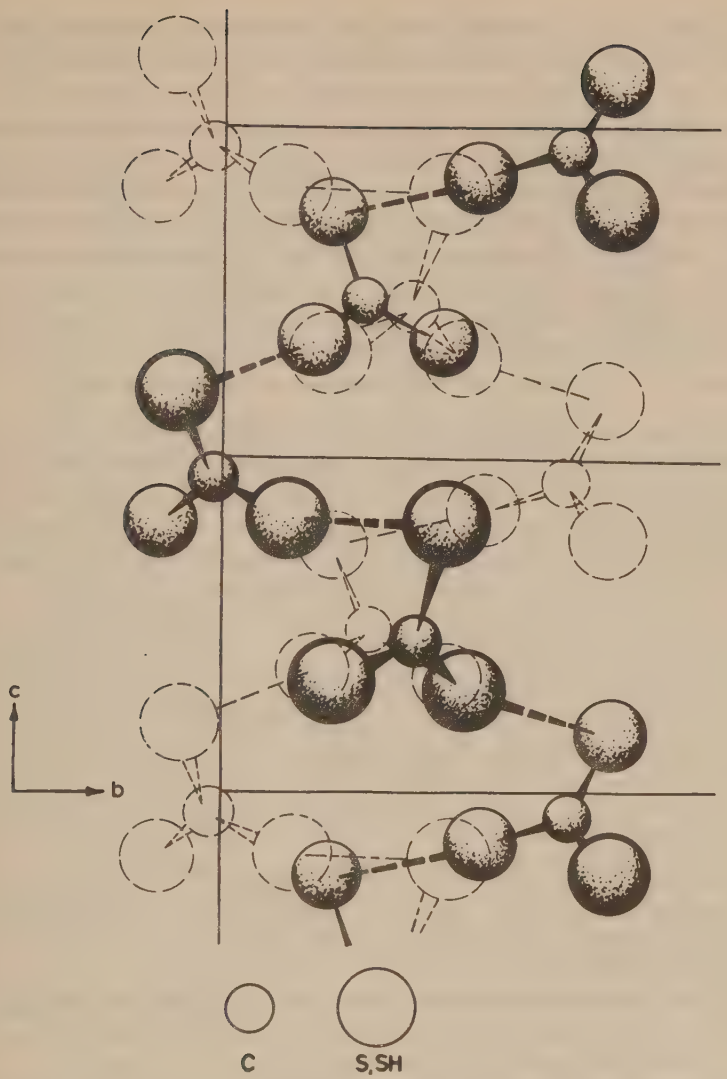


Abb.8: Vermutliche Verknüpfung der $SC(SH)_2$-Molekeln über H-Brücken zu schraubenförmigen Aggregaten parallel c. Dargestellt ist die Projektion der Gruppen C_I, C_{II}, C_{III} und C_{IV} (vgl. Abb. 3 und 4) nach [100]. Die oberen Ecken der CS_3-Dreiecke entsprechen jeweils den als H-Donatoren wirkenden S-Atomen.

Bindungslängen von maximal 0,02 Å; am Beispiel des Trimethylenthioharnstoffs[42] wird dagegen gezeigt, daß entsprechende Korrekturen bei etwa 150°K mindestens um den Faktor 3 kleiner sind. Daß bei Berücksichtigung solcher und ähnlicher Korrekturmöglichkeiten auch bei Temperaturänderungen von 100 bis 200° keine entscheidenden intramolekularen (hier: speziell C-S-) Abstandsänderungen zu erwarten sind, zeigt das Beispiel des Thioharnstoffs: Kunchur und Truter[70] ermittelten für die Normaltemperatur-Modifikation (D_{2h}^{16}, a = 7,68, b = 8,57, c = 5,50 Å) d_{C-S} = 1,71 ± 0,01 Å, Goldsmith und White[54] für die unterhalb 169°K stabile ferroelektrische Tieftemperaturmodifikation (C_{2v}^{2}, a = 7,516, b = 8,519, c = 5,494 Å) bei 120°K Werte von 1,74 ± 0,02 Å+).

Als wahrscheinlichster und durch Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen[102]++) belegter Wert für die C-S-Einfachbindung gilt 1,81 bis 1,82 Å[33][33]. Die Summe der Kovalenzradien nach Pauling beträgt ebenfalls 1,04 + 0,77 = 1,81 Å [83]. Die Festlegung eines "normalen" Bindungsabstandes für die C-S-Doppelbindung ist dagegen schwieriger, da eine reine C-S-Doppelbindung, d.h. eine σ-Bindung + genau eine π-Bindung, in keiner bisher untersuchten Verbindung realisiert zu sein scheint. Die Summe der Pauling-Doppelbindungsradien[83] hat in diesem Fall den Wert 1,61 Å (0,94 + 0,67). Einer "Doppelbindung" sehr nahe zu kommen scheint bei dieser Betrachtungsweise die Thionbindung im 4-Methyl-1,2-dithia-4-cyclopenten-3-thion mit dem von Jeffrey und Shiono[64] durch anisotrope Verfeinerung ermittelten Wert von 1,627 ± 0,017 Å.
Wendet man schließlich die von Cox und Jeffrey[33] angegebene und von Abrahams[3] erweiterte Beziehung zwischen C-S-Bindungsabstand und Bindungsordnung auf die für $SC(SH)_2$ ermittelten Werte an, so

---

+) Die stark davon abweichenden Werte von Swonkowa und Taschputalow[103] sind wahrscheinlich auf systematische Fehler in der Strukturbestimmung zurückzuführen (vgl.[104]).

++) Zu prüfen wäre allerdings die Frage, ob aus Röntgenbeugungs- und aus Elektronenbeugungsmessungen (letztere an Gasen) gewonnene interatomare Abstände ohne weiteres komparabel sind.

ergeben sich die in Tabelle 7 zusammengefaßten Daten.

Tabelle 7

Bindungstyp	Bindung	mittl. C-S-Abstand	Bindungs-ordnung
C-SH (a)	C_I-S_{II}, C_{II}-S_{VI}, C_{III}-S_{VIII}, C_{IV}-S_{XII}	1,76 Å	1,30
C-SH (b)	C_I-S_I, C_{II}-S_V, C_{III}-S_{VII}, C_{IV}-S_X	1,72 Å	1,55
C=S	C_I-S_{III}, C_{II}-S_{IV}, C_{III}-S_{IX}, C_{IV}-S_{XI}	1,69$_5$ Å	1,70

Daß die Summe der ermittelten Bindungsordnungen 4,5 beträgt und damit größer ist als die Zahl der "Bindungen" am zentralen C-Atom, läßt sich zwanglos als Resonanzeffekt deuten. Darüber und über den deutlichen Unterschied in den mittleren C-S-Abständen zwischen den beiden Gruppen von C-SH-Bindungen vgl. unten.

Für eine eingehendere Diskussion der Bindungsverhältnisse erscheint die beschriebene Betrachtungsweise jedoch allzu pauschal und wenig differenziert. Bessere Ansätze bieten die für das C-Atom zunächst von Coulson[30)31)32)] beschriebenen (vgl. auch [85)]), von zahlreichen Autoren in verschiedenen Richtungen weiterentwickelten (z.B. [22)], dort weitere Literatur, sowie [41)80)117)]) und in der letzten Zeit besonders von Truter[104)105)] bei der Diskussion von C-S-Bindungen berücksichtigten Anschauungen. Sie seien hier sinngemäß auf das Problem der C-S-Bindung speziell im Fall des $SC(SH)_2$ angewandt.

Im wesentlichen gilt zunächst: Es können keine allgemein gültigen "Einfach"- "Doppel"- oder "Dreifachbindungslängen" (als Bindungslängen gelten immer die Mittelpunktsabstände der aneinander gebundenen Atome) vorausgesetzt werden, die nur durch die Zahl der σ-Bindungen (bzw. der π-Bindungen) zwischen den beteiligten Atomen bestimmt sind; Abweichungen davon können nicht ohne weiteres als Resonanz- oder Konjugationseffekte angesehen werden. Ein entscheidender, die "normalen" Bindungslängen bestimmender

Faktor ist der Hybridisierungszustand der an der Bindung beteiligten Atome. Für Bindungsvergleiche müssen daher als wichtigste Parameter definiert sein:
1) die Zahl der σ- bzw. π-Bindungen zwischen zwei Atomen,
2) ihre Hybridisierungszustände.
Erst dann können Einflüsse auf diese"Normalbindungslängen" durch verschiedene Faktoren diskutiert werden, z.B. als wichtigste:
3) zusätzliche Resonanzeffekte durch delokalisierte Elektronen,
4) Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den an der Bindung beteiligten Atomen bzw. Atomgruppen, die im allgemeinen zu einer Verfestigung der Bindung führen,
5) Einflüsse anderer an die Bindungsatome gebundener Atome oder Atomgruppen ("Einfluß der Umgebung", "Substituenteneinfluß").

Die implizit in dem Begriff des Bindungsabstandes enthaltene Voraussetzung, daß er sich durch einfache Addition zweier "Kovalenzradien" ermitteln läßt, läuft also zunächst darauf hinaus, die entsprechenden Kovalenzradien für C und S festzulegen. Für die Bindungsradien des C-Atoms haben Brown[22] sowie unabhängig davon Zeil[117] und Hjalmars[58a] aus den experimentellen Daten für eine größere Zahl von Kohlenwasserstoffen ein konsistentes System mit den in Tabelle 8 angeführten Werten für die Einfachbindungsradien abgeleitet.

Tabelle 8

	Brown[22]	Zeil[117]	Hjalmars[58a]
$r_{C(sp^3)}$ [Å]	0,772	0,771	0,767
$r_{C(sp^2)}$ [Å]	0,733	0,735	0,737
$r_{C(sp)}$ [Å]	0,687	0,690	0,687

Diese Radien stehen in linearer Beziehung zu dem Quadrat des Hybridisierungsparameters λ der Beziehung $\psi = \psi_s + \lambda \cdot \psi_p$.
Im Fall des $SC(SH)_2$ ist also mit einem Einfachbindungsradius des C-Atoms von 0,735 Å zu rechnen. In entsprechender Weise wurde

von Brown[22] für den Doppelbindungsradius am sp^2-hybridisierten C-Atom ein Wert von 0,668 Å abgeleitet.+)
Beim S-Atom sind die Möglichkeiten zur Ausbildung definierter Hybridisierungszustände weniger übersichtlich. Hier ist bei maximal 4 Liganden im allgemeinen mit einer sp^3-Hybridisierung zu rechnen (komplette sp^3d^2-Valenzschalenaufweitungen wie z.B. beim SF_6 bleiben hier außer Betracht); durch die Inanspruchnahme von d-Niveaus für die Bindungen (z.B. in Form von $p\pi$-$d\pi$-Bindungen) können jedoch z.T. deutliche Abweichungen von der sp^3-Geometrie resultieren. Der Valenzwinkel am S variiert z.B. zwischen 92° im H_2S (s- und d-Anteile + sp^3) und 119° im SO_2 (vgl. [33]).
Die Durchsicht der möglichen Bindungsradien zeigt:
Für die Einfachbindung gibt Pauling[83] einen S-Bindungsradius von 1,04 Å an. Dieser Wert war ursprünglich nur auf Grund der bekannten Daten für einige Sulfide (Pyrit, MnS_2, CoS_2 u.a.) angenommen worden (vgl. [84]). Ihm scheint zunächst der für rhombischen Schwefel zuverlässig ermittelte S-S-Einfachbindungsabstand von 2,048 ± 0,007 Å nicht ganz zu entsprechen[2)4)27)29)]; auch in

+) Diese Werte wurden nur aus C-C-Abständen ermittelt und ergeben bei der Überprüfung an C-Halogenverbindungen unter Berücksichtigung des partiellen Ionencharakters dieser Bindungen gute Übereinstimmungen mit dem Experiment. Coulson[30)31)32)] berechnete aus C-H-Bindungslängen (angenommener H-Bindungsradius 0,322 Å) ein davon abweichendes System von C-Einfachbindungsradien (0,771, 0,749, 0,735 Å). Für eine Diskussion in der hier gegebenen Form scheinen aber die neueren oben angegebenen Werte sinnvoller zu sein. Unstimmigkeiten bei der Berechnung von C-H-Abständen beseitigte Zeil[117] durch Annahme eines "gleitenden", vom Hybridisierungszustand des an H gebundenen Atoms abhängigen H-Bindungsradius (s-H 0,37; sp-H 0,36; sp^2-H 0,34; sp^3-H 0,33; p-H 0,29 Å); damit können auch die X-H-Abstände der Hydride der Elemente der 5., 6. und 7. Hauptgruppe, z.B. S-H-Abstände mit guter Genauigkeit berechnet werden. Auf eine verfeinerte Diskussion der C-Bindungsradien sei hier nur hingewiesen.[12]

anderen Verbindungen mit S-S-Bindungen wurden (neben anderen, zwischen 1,90 und 2,20 Å streuenden Werten) Bindungsabstände ermittelt, die sich in auffälliger Weise um etwa 2,04 bis 2,06 Å häufen. Als Ergänzung zu den bereits tabellierten Werten[3)102)] seien als repräsentative Beispiele angeführt: 2,034 ± 0,010 Å im Cl_3C-S_3-CCl_3 (Berthold[16)]), 2,047 ± 0,007 Å im 4-Methyl-1,2-dithia-4-cyclopenten-3-thion (Jeffrey und Shiono[64)]), 2,04 ± 0,01 Å im Formamidiniumdisulfid-Ion (Foss, Johnsen und Tvedten[47)]) und 2,063 ± 0,005 Å im sogenannten Xanthanhydrid (Hordvik[61)]). Längere Abstände treten dagegen seltener auf (vgl.[3)102)] oder den Wert von 2,09 Å im 3,5-Diimino-1,2,4-dithiazolidinium-Ion[48)]). Alternierende Bindungsabstände wurden in Polysulfiden beobachtet, z.B. Werte von 2,03 und 2,07 ± 0,03 Å im $BaS_4.H_2O$[1)] oder 2,02 und 2,11 ± 0,03 Å im Cs_2S_6[5)].

Ein einheitlicheres Bild bieten die experimentell ermittelten C-S-Abstände. In praktisch allen Verbindungen, für die eine $C(sp^3)$-S-Einfachbindung zu erwarten ist (z.B. CH_3SH, C_2H_5SH, CH_3-S-CH_3 u.a.; vgl.[33)102)]) wurden Werte gefunden, deren Mittelwert sich mit guter Genauigkeit bei 1,81 ± 0,01 Å lokalisieren läßt. Mit dem wahrscheinlichen $C(sp^3)$-Einfachbindungsradius von 0,772 Å führt das für den S-Einfachbindungsradius zu dem mit dem von Pauling angegebenen Wert[83)] übereinstimmenden Wert von 1,04 Å.

Zusammengefaßt ergibt sich: Gemessenen S-S-Bindungsabständen können nicht ohne weiteres S-"Einfachbindungsradien" zugeordnet werden, da die S-S-Bindung gewöhnlich einen deutlichen Doppelbindungscharakter besitzt, der durch die Beteiligung von 3d-Niveaus an den Bindungen zustandekommt. Der Doppelbindungscharakter, der zuerst von Powell und Eyring[87)] beim S_8 auf Grund thermodynamischer Messungen vermutet wurde, wird für den Schwefel selbst und vergleichbare, S-S-Bindungen enthaltende Moleküle auf etwa 20 - 30 % geschätzt (vgl. z.B. [1)2)]). Mit Hilfe chemischer Argumente wird der Doppelbindungscharakter der S-S-Bindung von Schmidt[93)] diskutiert (vgl. auch [15)]). Wird diese Eigenschaft der S-S-Bindung berücksichtigt, erscheint im Zusammenhang mit den Beobachtungen an C-S-Bindungen der Wert von 1,04 Å für den

S-Einfachbindungsradius vernünftig.

Bei der Festlegung eines S-"Doppelbindungsradius" treten die oben beschriebenen Schwierigkeiten auf, da eine "reine" C-S-Doppelbindung (auch "reine" S-X-Doppelbindunegn mit X = O usw.) nicht leicht zu realisieren sind und da S-S-Doppelbindungen nach allgemeinen Anschauungen unmöglich sind.

Bildet man die Differenz zwischen dem für CS_2, COS, CSTe und HNCS bestimmten mittleren C-S-Abstand von 1,56 ± 0,005 Å und dem nach Brown[22] gültigen C(sp)-Doppelbindungsradius von 0,643 Å, ergibt sich ein Wert von 0,92 Å für den fraglichen Bindungsradius des S-Atoms. Im Falle des nächstkürzeren bisher bestimmten "C=S"-Abstandes (1,627 Å im Methyltrithion[64]) ergibt eine analoge Berechnung 0,96 Å. Da beide Werte zweifellos durch zusätzliche Resonanzeffekte beeinflußt sind, der erste in Richtung auf eine Bindungsverstärkung (Bindungsordnung über 2,0), der zweite in umgekehrter Richtung (Bindungsordnung unter 2,0), erscheint es sinnvoll, den schon von Pauling[83] angegebenen S-Doppelbindungsradius von 0,94 Å als verbindlich anzusehen (Pauling hatte diesen Wert allerdings zusammen mit den Radien für einige andere Elemente ermittelt, indem er pauschal vom Einfachbindungsradius 0,10 Å abzog).

Für das $SC(SH)_2$ sind also beim Vorliegen "normaler" Einfachbindungen und "normaler" Doppelbindungen im Rahmen der Bindungsverteilung

folgende Bindungsabstände zu erwarten:

$$d_{(S=C)} = r^d_{C(sp^2)} + r^d_{S(sp^3?)} = 0{,}668 + 0{,}94_5 \simeq 1{,}61 \text{ Å}$$

$$d_{(S-C)} = r_{C(sp^2)} + r_{S(sp^3?)} = 0{,}733 + 1{,}04 \simeq 1{,}77 \text{ Å}$$

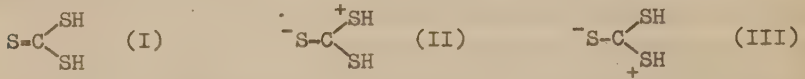
$$d_{(S-H)} = r_{S(sp^3?)} + r_H = 1{,}04 + 0{,}31 \simeq 1{,}35 \text{ Å}^{+)}$$

Der für $SC(SH)_2$ hier experimentell ermittelte kürzeste C-S-Abstand ist mit $1{,}69_5$ Å (Mittelwert aus den 4 kristallographisch

---

+) Bei Verwendung des "gleitenden" Bindungsradius nach Zeil[117] entspricht der für r_H gewählte Wert von 0,31 Å einem Valenzwinkel am S-Atom von 95 bis 100°.

unabhängigen Werten) deutlich länger als der wahrscheinliche Doppelbindungsabstand. Die beiden restlichen Bindungsabstände weichen mit Mittelwerten von 1,73 und 1,76 Å wesentlich weniger von dem zu erwartenden Einfachbindungsabstand ab[+)].
Zum Vergleich seien in Tabelle 9 noch einige in ähnlichen Verbindungen in letzter Zeit bestimmte C-S-Abstände angegeben.
In allen angeführten Substanzen ist mit einer mehr oder weniger starken Delokalisierung eines Teils der (π)-Elektronen zu rechnen ("Resonanz"), wobei die d-Niveaus der S-Atome in das Bindungssystem mit einbezogen sind[++)]. Der Vergleich zeigt, daß auch im $SC(SH)_2$ eine recht deutliche (und zu erwartende) Bindungsdelokalisierung vorliegen muß, wobei der Bindungszustand im wesentlichen durch folgende drei Grenzformeln wiedergegeben wird:



In 1.Näherung müssen die drei Zustände mit etwa gleichen Anteilen beteiligt sein. Der experimentelle Befund, daß die beiden C-SH-Bindungsabstände verschieden lang sind, weist jedoch darauf hin, daß die äquivalenten Grenzbindungszustände II und III nicht ganz mit gleichen Gewichten zum wahren Bindungszustand beitragen. Auf Grund des gegebenen Verknüpfungsvorschlages mit unsymmetrischen H-Brückenbindungen ist das leicht einzusehen; der Winkel zwischen

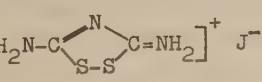
---

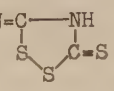
+) Truter[104)] postuliert für die "reine" $C(sp^2)$-S-Doppelbindung einen Abstand von etwa 1,71 Å, um damit gewisse schwer verständliche Anomalien in den Bindungsverhältnissen der Amide und Thioamide zu erklären. Diese Annahme ist unwahrscheinlich. Neben den von der Autorin selbst angeführten Gegenargumenten ist z.B. nicht einzusehen, warum C-S-Bindungsabstände in Verbindungen wie CS_2, COS und HSCN (die allerdings keine sp^2-hybridisierten C-Atome enthalten) um 0,15 Å kleiner sein sollen, obwohl die Bindungsordnungen hier nach spektroskopischen Untersuchungen nicht weit über 2,0 liegen (vgl. [65)]).

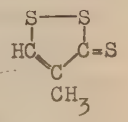
++) Über die Rolle der 3d-Orbitale in π-Bindungen zwischen S und O bzw. N vgl. bei Cruickshank[36a)].

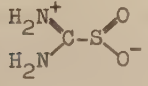
Tabelle 9

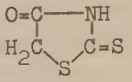
Verbindung	TYP[+)]	Bindungsabstand [Å]	Literatur
Thioharnstoff	(a)	1,70 ± 0,02	70)
Thioacetamid	(a)	1,713± 0,006	104)
Trimethylenthioharnstoff	(a)	1,722± 0,007	42)
Äthylenthioharnstoff	(a)	1,708± 0,008	115)
Thiurethydrojodid (I)	(a)	1,73 ± 0,03	48)
Thioharnstoffdioxid (II)	(?)	1,851± 0,016	101)
Formamidiniumdisulfid-Ion (III)	(b)	1,75; 1,78 ± 0,03	47)
Xanthanhydrid (IV)	(a)	1,653±0,01	61)
	(b)	1,76 ±0,01	
4-Methyltrithion (V)	(a)	1,627±0,017	64)
	(b)	1,713;1,747±0,017	
Rhodanin (VI)	(a)	1,64 ± 0,02	58)
	(b)	1,74 ;1,82 ± 0,02	
Kaliumxanthogenat[++)]	(a,b)	1,69 ± 0,05	77)
Nickelxanthogenat	(a)	1,65 ± 0,015	49)
	(b)	1,73 ± 0,015	
Triäthylscarphan (VII)	(?)	1,68$_5$± 0,02	75)

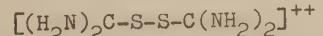
(I): 

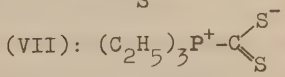
(IV): 

(V): 

(II): 

(VI): 

(III): 

(VII): 

+) (a): Bindungstyp >C=S; (b): Bindungstyp =C-S-

++) Eine Zusammenstellung der bisher untersuchten Thioharnstoff- und Thioacetamid-Metallkomplexe mit C-S-Metall-Bindungen vgl.[73)]

CS_3-Ebene und C-S-H-Ebene an dem als H-Donator dienenden S-Atom ist durch den -SH...S-Kontakt fixiert und kann eine π-Überlappung zwischen p-Orbitals des C und d-Orbitals des S behindern oder unmöglich machen.

Die außerordentlich starke Farbaufhellung beim Übergang des flüssigen $SC(SH)_2$ in die kristalline Form weist ebenfalls darauf hin, daß die freien Elektronen an den S-Atomen dem π-Elektronensytem mindestens zum Teil entzogen worden sind. Das kann in dieser deutlichen Weise nur durch Herausdrehen der S-H-Bindungen aus der Molekelebene geschehen.

Insgesamt gesehen, erscheinen die für $SC(SH)_2$ ermittelten C-S-Abstände besonders unter der Annahme einer resonanzbedingten Bindungsverstärkung relativ lang. Wird die bekannte[3)33)] (ohne Berücksichtigung der Hybridisierungszustände aufgestellte) empirische Beziehung zwischen C-S-Bindungsabstand und Bindungsordnung abgewandelt, indem als Einfachbindungsabstand der oben für eine $C(sp^2)$-S-Bindung wahrscheinlich gemachte Wert 1,77 Å eingesetzt wird, ergibt sich als Summe der 3 C-S-Bindungsordnungen innerhalb einer $SC(SH)_2$-Molekel ein nicht wesentlich über 4,0 liegender Wert. Es ist möglich, daß dieser Befund auf die bisher nicht berücksichtigte elektrostatische Abstoßung der sehr gedrängt gruppierten S-Atome innerhalb der planaren CS_3-Gruppen zurückgeführt werden kann, die eine Verkürzung der C-S-Bindungsabstände trotz Bindungsverstärkung nicht zuläßt. Dieses Argument wurde auch von Berthold[16)] im Falle des (tetraedrisch koordinierten) $Cl_3C\text{-}S_3\text{-}CCl_3$ angeführt; es ist ebenso für die perfluorierten Dimethylsulfide (Bowen[19)]) gültig.

Polaritätseffekte auf die Stärke der C-S-Bindung können vernachlässigt werden. Die Elektronegativitäten nach Pauling sind mit je 2,5 für C und S gleich; auch bei Annahme verfeinerter Werte (z.B. Erhöhung der Elektronegativität des C-Atoms bei sp^2-Hybridisierung) ergeben sich keine entscheidenden Differenzen.

Umfassendere und die bisher aus Strukturuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse ergänzende Aussagen, besonders über die C-S-Bindung, sind zu erwarten, wenn das gerade auf diesem Gebiet vorliegende reichhaltige Spektrenmaterial unter einheitlichen

Gesichtspunkten im Hinblick auf Bindungseigenschaften und Bindungsordnungen ausgewertet wird+) (vgl. z.B.[95)96)97)98)74)78)]).

2 Wasserstoffbrückenbindungen

Vergleicht man die Elektronegativität des Schwefels im Bindungszustand -S- bzw. =S (2,5) mit denen des Fluors (4,0), Sauerstoffs (3,5) und Stickstoffs (3,0) sowie des Chlors (3,0), wird verständlich, warum der Schwefel im Gegensatz besonders zu O, N und F ausgesprochen geringe Neigung hat, in H-Brückenbindungen als H-Donator oder als Elektronendonator zu wirken. Offensichtlich ist für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine genügend große Elektronegativitätsdifferenz mit dem Wert für H (2,1) nötig.

Etwa in den letzten 12 Jahren (vgl. aber auch z.B.[60)]) haben aber zahlreiche, vor allem infrarotspektroskopische Untersuchungen gezeigt, daß S als H-Donator in -SH...X-Brücken und auch als H-Acceptor in =S...HX-Brücken (X = O, N) aktiv an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein kann (Literaturzusammenfassung bis 1958 vgl. [86)]; über KMR-Untersuchungen vgl. z.B. [76)]).

Im Falle des flüssigen $SC(SH)_2$ konnten wir aus Form und Lage der ν(SH)-Absorptionsbande im IR eine intermolekulare Wechselwirkung über H-Brücken nachweisen[51)]. Beim Übergang von einer verdünnten Lösung in CCl_4 zur reinen flüssigen Substanz wurde eine Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine starke Verbreiterung der Bande beobachtet. Auch andere physikalische Daten wie Parachor, Viskosität u.a. wiesen auf eine solche (wenn auch schwache) Assoziation hin.

Beim Vorliegen von -S-H...S-Bindungen werden sowohl die Funktion des H-Donators als auch des Elektronendonators von S-Atomen

+) Jensovsky[65)] hat mit einer verbesserten und modifizierten Badgerschen Regel aus Kraftkonstanten und Bindungsabständen die Bindungsordnungen für sehr verschiedene Bindungen in einer großen Zahl von Verbindungen berechnet (u.a. auch C-S-Bindungsordnungen). Diese empirisch gewonnenen Werte können als Ansatz für eine Diskussion dienen.

übernommen. Ein solcher Fall ist bisher nur in sehr wenigen Verbindungen infrarotspektroskopisch nachgewiesen worden, z.B. bei der Diäthyl- und Diphenylphosphindithiosäure $(C_2H_5)_2PSSH$ bzw. $(C_6H_5)_2PSSH$[7] und bei einigen substituierten Tetrathiophosphorsäuren[6]. Beim Übergang von verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln zur reinen Flüssigkeit ergab sich im Fall der Phosphinthiosäuren eine Verschiebung der ν(SH)-Bande von 2560 nach 2420 bzw. von 2545 nach 2435 cm^{-1}. Die Energie der Brückenbindung wurde (bei Annahme einer Bildung von Dimeren) zu etwa 1 kcal abgeschätzt[+].

Beim $SC(SH)_2$ im flüssigen Zustand beobachteten wir eine ν(SH)-Bandenverschiebung von etwa 80 cm^{-1} (von 2580 nach 2500 cm^{-1}). Im zusätzlich bei -120°C aufgenommenen IR-Spektrum des festen $SC(SH)_2$ [++] konnte eine noch weitergehende Verschiebung nachgewiesen werden, wobei die breite und intensive Bande jetzt zwei (allerdings nur schwach aufgelöste) Maxima bei etwa 2420 und 2350 cm^{-1} zeigte.

Schließt man aus der gefundenen ν(SH)-Bandenverschiebung auf die Stärke der H-Brückenbindung, so ist diese im vorliegenden Fall des festen $SC(SH)_2$ zumindest größenordnungsmäßig der in den oben angeführten flüssigen Phosphindithiosäuren und Tetrathiophosphorsäuren gefundenen vergleichbar; es muß also mit H-Brükken-Bindungsenergien von etwa 1 kcal/Mol gerechnet werden. Daß das flüssige $SC(SH)_2$ im direkten Vergleich mit den S-substitu-

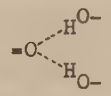
---

[+] Thioessigsäure und Dithiobenzoesäure weisen dagegen nach der gleichen Untersuchung keine bzw. nur sehr schwache H-Brückenbindungen auf.

[++] Das mit einer Flüssigkeits-Kühlküvette (Kühlmittel: flüssige Luft) im Bereich zwischen 420 und 4000 cm^{-1} aufgenommene IR-Spektrum zeigt außer einer Verbreiterung und teilweisen Verschmierung der Banden sowie der beschriebenen ν(SH)-Verschiebung keine deutlichen Unterschiede gegenüber dem Spektrum der Flüssigkeit. Zur Messung wurde die Küvette mit einem Flüssigkeitsfilm gefüllt und dann abgekühlt. Die Temperatur wurde mit einem eingebauten Thermoelement kontrolliert.

ierten Phosphin- und Phosphorsäuren schwächere H-Brückenbindungen aufweist, ist durch die schwächere Polarität der C=S- und C-SH-Bindungen gegenüber den P=S- und P-SH-Bindungen zu erklären. Das Vorliegen von 2 Maxima in der S-S-Valenzbande des festen $SC(SH)_2$ deutet darauf hin, daß in der Kristallstruktur zwei unterscheidbare Arten von S-H-Bindungen vorhanden sind; das ist ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit des oben angegebenen Verknüpfungsvorschlages unter Einbeziehung von Wässerstoffbrükkenbindungen.

Eine symmetrische Anordnung der H-Brücken in der schematischen Form



wie sie in formal analogen Sauerstoffverbindungen mit zwei potentiellen H-Donatoren und einem potentiellen H-Acceptor pro Molekel (z.B. bei der selenigen Säure $OSe(OH)_2$[112]) allgemein auftreten, sind im vorliegenden Fall nicht möglich. Die zu geringe Elektronegativität des Schwefels verhindert offensichlich, daß das S-Atom allgemein als H-Acceptor für zwei Brückenbindungen dient.

Die Interpretation eines Teils der gefundenen intermolekularen S-S-Abstände von 3,5 bis 3,7 Å als S-H...S-Brückenbindungsabstände ist sinnvoll; auch in anderen X-H...Y-Wasserstoffbrückenbindungen mit X, Y = N, O, F entspricht dieser Abstand im Mittel recht gut der Summe der van der Waals-Radien der Atome X und Y.

Für eine genaue Lokalisierung der Positionen der H-Atome in der Kristallstruktur des $SC(SH)_2$ sollen KMR- und Neutronenbeugungs-Untersuchungen angeschlossen werden, um zusätzliche quantitative Aussagen über S-H...S-Brückenbindungen zu gewinnen.

VIII Anhang: Zur Struktur von Bariumtrithiocarbonat

Das leuchtend gelbe $BaCS_3$ ist neben dem Thalliumtrithiocarbonat Tl_2CS_3 das an der Luft stabilste Salz der Trithiokohlensäure (vgl. Gattow[50]). Es erschien besonders im Zusammenhang mit den homologen Carbonaten von Interesse, Einzelheiten über die Struktur dieses Salzes zu erfahren. $BaCS_3$ wurde röntgenographisch untersucht, und das Infrarotspektrum wurde im Hinblick auf die Kristallstruktur ausgewertet.

1 Gitterkonstanten, Raumgruppe

Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, von $BaCS_3$ oder anderen einfach zusammengesetzten Trithiocarbonaten für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle herzustellen, mußte die bereits beschriebene Darstellungsmethode[51] modifiziert werden.
Sehr verdünnte $Ba(SH)_2$-Lösungen, hergestellt durch Einleiten von H_2S in $Ba(OH)_2$-Lösungen, wurden mit CS_2 unterschichtet und sich selbst überlassen.
Die sich an der Grenzfläche CS_2-wässrige Lösung neben Büscheln von sehr kleinen, opaken, stark verzwillingten Pyramiden bildenden größeren Kristalle (bis 1 mm groß) zeigten ausschließlich folgende Formen:
1) stark geriffelte (senkrecht zu [00.1]), jedoch einheitlich auslöschende durchsichtige Säulen parallel [11̄.0], die zu ebenfalls einheitlich auslöschenden Tafeln mit glatter, trapezförmiger (11.0)-Grundfläche verzwillingt oder parallel verwachsen sind (Viellingsbildung nach (00.1)). Die Tafeln sind bisweilen nicht eben, sondern schwach wannenförmig gebogen; sie lassen sich parallel zu Riffelung leicht spalten;
2) leicht opake Dipyramiden mit sechseckiger Grundfläche (00.1), die ebenfalls eine starke Strukturierung parallel zu dieser Fläche zeigen.
Von beiden Kristallformen wurden, zunächst unter der Annahme des Vorliegens von Einkristallen, Drehkristall, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg Aufnahmen um [11̄.0] mit Cu-K_α-Strahlung und Laue- sowie Precession-Aufnahmen in den Richtungen

[00.1], [11.0] und [1$\bar{1}$.0] mit Mo-K_α-Strahlung angefertigt. Verwendet wurden etwa 0,5 x 0,1 x 0,1 mm große Spaltstücke.
$BaCS_3$ kristallisiert danach hexagonal; die Gitterdimensionen betragen

$$a = 6{,}54 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 19{,}97 \pm 0{,}04\ \text{Å},\quad c/a = 3{,}054.$$

Die Aufnahmen zeigen durchweg eine starke Fehlordnung der Struktur in c-Richtung. Nur bei einigen Kristallen treten daneben sehr schwache Überstruktur-Reflexe auf, die auf eine eventuelle Verdoppelung der Identitätsperioden in c-Richtung hindeuten.
Aus der mit Hilfe der Vakuum-Pyknometermethode bestimmten Dichte $d_4^{25} = 3{,}305 \pm 0{,}005\ g/cm^3$ folgt, daß in der Elementarzelle 5,99 Formeleinheiten enthalten sind. Mit einem Zellinhalt von 6 $BaCS_3$ errechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_R^{25} = 3{,}30_7\ g/cm^3$.
Der Vergleich der ermittelten Gitterdimensionen mit denen des Calcits ließ zunächst eine starke Ähnlichkeit der Struktur des $BaCS_3$ mit der des Calcits vermuten (vgl. Tabelle 10). Wie die spätere Untersuchung zeigte, ist das jedoch nicht der Fall[+].

Tabelle 10

	a [Å]	c [Å]	c/a	Verhältnis der a-Konstanten	Verhältnis der c-Konstanten	Verhältnis der Ionenradien Ba^{2+}/Ca^{2+}	Verhältnis der Kovalenzradien S/O
$BaCS_3$	6,54	19,97	3,054	1,31	1,17	1,36	1,39
$CaCO_3$	4,99	17,05	3,418				

Die beobachtete Laue-Symmetrie des $BaCS_3$ ist 6/mmm. Systematische

[+] Auch die als "Gerstenkörner" bezeichneten Calcit-Pseudomorphen nach Gaylussit (Obersdorf/Thüringen) (vgl.[37]) zeigen trotz großer Ähnlichkeit mit den dipyramidalen $BaCS_3$-Kristallen keine mit $BaCS_3$ gemeinsamen Strukturmerkmale.

Auslöschungen wurden nur bei den Reflexen (0001) mit $l \neq 6n$ (für die Zelle mit c = 19,97 Å) beobachtet. Die anfangs gemachte Annahme, daß es sich bei den untersuchten Kristallen um Einkristalle handelte, führte in den Klassen 6/mmm, 622, 6mm und $\bar{6}$m2 zu den charakteristischen Raumgruppen D_6^2 und D_6^3, sowie unter der Voraussetzung nur zufälliger Auslöschungen zu den möglichen Raumgruppen $D_6^{1,4,5,6}$, C_{6v}^1, $D_{3h}^{1,3}$ und D_{6h}^1. Alle diese Raumgruppen besitzen nur 12- bzw. 24-zählige allgemeine Punktlagen.
Die Aufspaltung der $_3$-Bande im IR-Spektrum (siehe unten) zeigte von vornherein, daß $D_6^{1,6}$, C_{6v}^1, $D_{3h}^{1,3}$ und D_{6h}^1 als unmöglich ausgeschlossen werden konnten. Im Falle der restlichen Raumgruppen ergab sich auch bei Annahme von c = 39,94 Å oder bei einer Besetzung spezieller Punktlagen keine räumlich mögliche Anordnung der Ba^{2+}- und CS_3^{2-}-Ionen in der Elementarzelle+).
Die systematische Untersuchung aller Möglichkeiten der Zwillingsbildung führte zu folgendem Ergebnis:
Es handelt sich bei den untersuchten $BaCS_3$-Kristallen um (submikroskopische) Zwillinge bzw. Viellinge von Individuen entweder einer der beiden hexagonalen enantiomorphen Raumgruppen (Laue-Symmetrie 6/m)

$$C_6^2 - P\,6_1 \text{ (Nr.169)}, \quad C_6^3 - P\,6_5 \text{ (Nr.170)}$$

oder der beiden enantiomorphen Gruppen (Laue-Symmetrie $\bar{3}$m)

$$D_3^4 - P\,3_1\,2\,1 \text{ (Nr.152)}, \quad D_3^6 - P\,3_2\,2\,1 \text{ (Nr.154)},$$

die in beiden Fällen nach (00.1), im ersten Fall durch eine 180°-Drehung um die a-Achse, im zweiten durch eine solche Drehung um die c-Achse (entsprechend den Quarz-Zwillingen nach Dauphinéer-Gesetz) verzwillingt sind. In beiden Fällen ergibt sich eine Laue-Pseudosymmetrie 6/mmm. Da für die beiden trigonalen Raumgruppen die charakteristische Auslöschungsbedingung (000l) nur mit l = 3n gilt, sind sie nur wahrscheinlich, wenn für alle Atome spezielle Besetzungen allgemeiner Punktlagen gelten.

+) Bei allen Strukturbetrachtungen wurde das CS_3^{2-}-Ion als trigonal planar (D_{3h}) angenommen (vgl. die Struktur des $SC(SH)_2$) mit einem geschätzten C-S-Abstand von 1,66 Å.

Alle anderen möglichen Raumgruppen der Laue-Symmetrien 6/m und $\bar{3}$m sowie die rhombischen der Laue-Symmetrie mmm konnten ausgeschlossen werden, im Prinzip aus den gleichen Gründen, wie sie oben angeführt sind.

2 Strukturvorschlag

Die vier angeführten Raumgruppen enthalten folgende Punktlagen:

D_3^4: 6(c) x y z, $\bar{y}$ x-y 1/3+z, y-x $\bar{x}$ 2/3+z,
y x $\bar{z}$, $\bar{x}$ y-x 1/3-z, x-y $\bar{y}$ 2/3-z.
3(b) x 0 5/6, 0 x 1/6, $\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2.
3(a) x 0 1/3, 0 x 2/3, $\bar{x}$ $\bar{x}$ 0.

D_3^6: entsprechend mit 3_2-Achse

C_6^2: 6(a) x y z, $\bar{y}$ x-y 1/3+z, y-x $\bar{x}$ 2/3+z,
$\bar{x}$ $\bar{y}$ 1/2+z, y y-x 5/6+z, x-y x 1/6+z.

C_6^3: entsprechend mit 6_5-Achse.

Als sinnvoller Strukturvorschlag können folgende Besetzungen und freie Parameter angenommen werden:
Ba auf 3(a) und 3(b) mit x = 0 bzw. auf 6(a) mit x = y = z = 0;
C auf 6(c) bzw. 6(a) mit x = 1/3, y = 2/3, z etwa 1/12;
O dreifach auf 6(c) bzw. 6(a) mit z etwa 1/12, z etwa 5/12 und z etwa 9/12.
Die C-S-Bindungen verlaufen etwa in Richtung [11.0], Ba^{2+} hat eine 6(+6)-Koordination gegenüber Sauerstoff. Die Struktur kann als Anordnung von je 6 in [00.1]-Richtung abwechselnd aufeinanderfolgenden Ba^{2+}- und CS_3^{2-}-Schichten parallel (00.1) beschrieben werden.
$BaCS_3$ kristallisiert also bei Zimmertemperatur in keinem der bekannten $MeCO_3$-Strukturtypen Calcit, Aragonit, Vaterit oder der $Me_{(1)}Me_{(2)}(CO_3)_2$-Typen Dolomit, Alstonit und Barytocalcit.
Wie die am Kristallpulver ausgeführte Messung zeigte, kann beim Bariumtrithiocarbonat kein sichtbarer piezoelektrischer Effekt festgestellt werden, obwohl alle vier möglichen Raumgruppen kein Inversionszentrum besitzen.

3 Analyse des Infrarotspektrums[+)]

Mit Hilfe von Infrarotspektren anisodesmischer und mesodesmischer Kristalle lassen sich oft Aussagen über die Form von Strukturpolyedern machen; Verzerrungen können oft schwingungsspektroskopisch empfindlicher nachgewiesen werden als mit röntgenographischen Methoden.

Die irreduziblen Darstellungen für die Normalschwingungen des freien CS_3^{2-}-Ions der Punktgruppe D_{3h} ergeben sich zu $\Gamma_{schw.} = A_1' + A_2'' + 2\,E'$. Für das freie Ion sind also im IR-Spektrum drei Absorptionsbanden zu erwarten (ν_2, ν_3 und ν_4), wobei die zu ν_3 und ν_4 gehörigen Schwingungen zweifach entartet sind.

Die Symmetrie des Ions im Kristall wird bestimmt durch die sogenannte "site-group" (Lagegruppe)[56)], die einerseits Untergruppe des freien Ions (hier: D_{3h}, C_{3h}, D_3, C_{3v}, C_3, C_2, C_s) und zum anderen zu einer Untergruppe der Raumgruppe des Kristalls isomorph sein muß.

Beim Vorliegen der "site-groups" C_{2v}, C_2 und C_s ist, wie man leicht erkennt, die Entartung von ν_3 und ν_4 aufgehoben, wenn man D_{3h} nach diesen Untergruppen ausreduziert (in Tabelle 11 für C_2 angegeben). Das muß zu einer Aufspaltung der entsprechenden Absorptionsbanden führen.

Die Wellenzahlen der von uns gemessenen IR-Absorptionsbanden[++)] gehen aus Tabelle 11 hervor (vgl. auch Abbildung 9). Bandenlagen und Aufspaltung sind eindeutig mit den oben angegebenen Raumgruppen vereinbar, da die Raumgruppen $C_6^{2,3}$ keine "sites" (speziellen Punktlagen) enthalten und die Raumgruppen $D_3^{4,6}$ nur über je zwei verschiedene Sätze von je drei "sites" mit der Symmetrie C_2 (zwei spezielle dreizählige Punktlagen) verfügen. Beim Vorliegen dieser Raumgruppen wird die Entartung von ν_3 und ν_4 aufgehoben, und ν_1 ist im IR nicht mehr verboten. Entspre-

---

[+)] Für seine Hilfe bei der Auswertung des Infrarotspektrums danke ich Herrn Dipl.-Chem. Achim Müller.

[++)] Aufnahmetechnik: Leitz-Infrarot-Spektrograph, Meßbereich 10 000 bis 420 cm^{-1}; Verwendung von KBr-Preßlingen und Suspensionen in Nujol, CS_2.

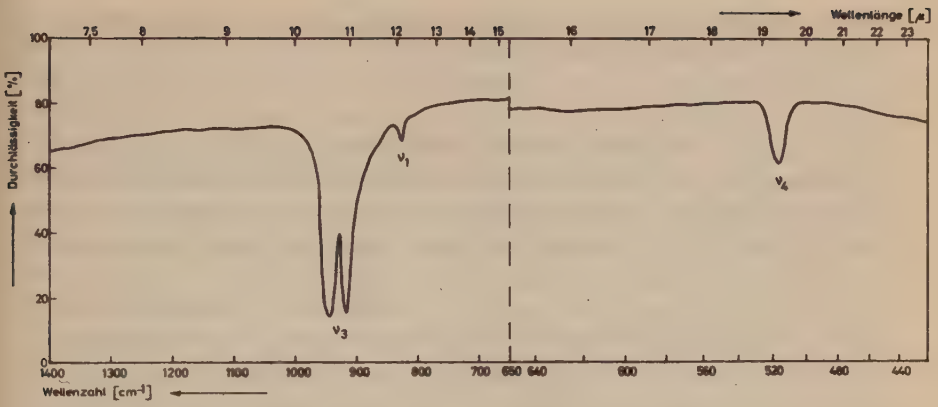


Abb.9: Infrarotspektrum von $BaCS_3$ (in KBr)

Tabelle 11

	Irreduzible Darstellung (D_{3h})	Zuordnung	Akt.	C_2	Beobachtete IR-Schwingungsfrequenz [cm^{-1}]
ν_1	A_1'	ν_s(CS)	R	A	824 (schw)
ν_2	A_2''	π(CS_3)	IR	B	?
ν_3	E'	ν_d(CS)	IR+R	A+B	912, 942 (st)
ν_4	E'	δ_d(SCS)	IR+R	A+B	516 (m)

chendes gilt natürlich auch für die oben vermuteten nichtspeziellen Punktlagen der Raumgruppen $D_3^{4,6}$.
Daß die Absorptionsbande einer nicht entarteten Schwingung nicht aufgespalten ist (hier ν_4), wird häufig beobachtet und ist entweder auf zu geringe Auflösung des Spektrographen oder zu geringe Störung durch das Kristallfeld zurückzuführen. Gruppentheore-

tisch ergibt sich ein Aufspaltungszwang, da ν_4 zur gleichen irreduziblen Darstellung gehört wie ν_3.
Die Zuordnung der Absorptionsbanden ν_3 und ν_4 erfolgte durch Vergleich mit den IR-Spektren von Carbonaten sowie Trithiocarbonaten, u.a. mit den Spektren von $Ni(NH_3)_3CS_3$ und $Na_2CS_3.2H_2O$ (ν_4 aufgespalten) und Tl_2CS_3 (ν_3 nicht aufgespalten). Die Bande der $\pi(CS_3)$-Schwingung konnte wegen zu geringer Intensität nicht eindeutig lokalisiert werden. Sie liegt wahrscheinlich in dem Bereich zwischen 600 und 700 cm^{-1}.
Das von Duval, Duval und Lecomte[45] angegebene IR-Spektrum von $BaCS_3$ (Bandenlagen 1472 (st), 921 (st), 817 (m), 711 (schw), 677 (schw), 665 cm^{-1}(schw)) weist Fehler auf, da die Autoren (auch im Fall der gleichzeitig untersuchten Zn-, Sr-, Cd- und Pb-Trithiocarbonate) offensichtlich über keine reinen bzw. definierten Substanzen verfügten; dementsprechend ist die im Landolt-Börnstein[71] angegebene vorläufige Zuordnung der von diesen Autoren beobachteten Frequenzen falsch.
Die Banden bei 1472 und 677 cm^{-1} sind sicherlich auf Verunreinigungen durch $BaCO_3$ zurückzuführen, die Banden bei 665 (wahrscheinlich von CS_2 herrührend) und 711 cm^{-1} können nicht bestätigt werden. Die Bande für die Deformationsschwingung $\delta_d(SCS)$ fehlt, und die Bande bei 921 cm^{-1} wird nicht als aufgespalten angegeben. Die im Zusammenhang mit der Zuordnung des Spektrums vermutete Anwesenheit von HCS_3^--Ionen im festen $BaCS_3$ kann auf Grund der chemischen Analyse und des IR-Spektrums (z.B. Fehlen der S-H-Valenzschwingung) ausgeschlossen werden.
Das Infrarotspektrum von $BaCS_3$ läßt sich eindeutig dahingehend interpretieren, daß die CS_3^{2-}-Gruppe auf keiner "site" mit der Symmetrie D_{3h}, C_{3h}, D_3, C_{3v} oder C_3 sitzt und daß eine starke Verzerrung des Strukturpolyeders des freien Ions im Kristall gegeben ist.

C Darstellung einiger neuer Schwefelverbindungen mit Hilfe von $SC(SH)_2$

$SC(SH)_2$ ist zwar bei Zimmertemperatur für kurze Zeit relativ stabil, die von uns ermittelten thermodynamischen Daten[51] weisen jedoch darauf hin, daß die Verbindung recht reaktionsfähig sein sollte (Freie Bildungsenthalpie ΔG°_{298} für die Bildung aus den Elementen: -9,9 kcal/Mol, für die Bildung aus H_2S und CS_2: -1,0 kcal/Mol).
Es zeigte sich, daß die Substanz als "gem-Di-mercaptan" der für Mercaptane charakteristischen Kondensationsreaktion der SH-Gruppen mit reaktionsfähigen X-Halogenbindungen besonders leicht zugänglich ist. Eine solche glatte Reaktionsweise ist für den erfolgreichen präparativen Einsatz des $SC(SH)_2$ allerdings auch notwendig, da die Substanz eine längere Reaktionsdauer oder ein eventuelles Kochen unter Rückfluß bei Temperaturen oberhalb etwa 30°C nicht ohne Zersetzung übersteht.
$SC(SH)_2$ erweist sich damit als ein bisher kaum angewandtes Mittel zur Einführung von $-S-\overset{S}{C}-S-$ oder $-S-$ in die verschiedensten Verbindungen. Aus der Fülle der Reaktionsmöglichkeiten wurden zunächst die Reaktionen mit mehrfunktionellen reaktionsfähigen Halogenverbindungen untersucht, wobei besonderer Wert gelegt wurde auf die Reaktionen mit Thiophosgen, mit Br_2 und mit den einfachsten aliphatischen Dicarbonsäurechloriden. Qualitative Ergebnisse über eine Reihe neuer und noch näher zu untersuchender Produkte sind daran anschließend zusammengefaßt.

I Darstellung der polymeren Verbindungen $(CS_{2,5})_n$ und $(CS_3)_n$

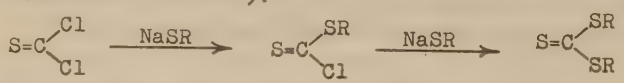
1 Literaturzusammenfassung über $(CS_x)_n$-Verbindungen

Über polymere Verbindungen der Zusammensetzung $(CS_x)_n$ liegen in der Literatur bisher folgende Angaben vor:
Bridgman[20] erhielt durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff auf 175°C bei 45 000 atm eine feste schwarze Substanz der Bruttozusammensetzung (CS_2). Die als "polymerer Schwefelkohlenstoff"

mit der vorgeschlagenen Struktur $(-C(S)-S-)_n$ angesehene und später von Whalley[114] sowie Butcher und Mitarbeitern[26] näher charakterisierte Verbindung kann nach Silverman und Soulen[99] auch aus Graphit und Schwefel (37 kbar/800°C) hergestellt werden. Sie ist bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck stabil und zersetzt sich oberhalb 170°C in S + C und ist unlöslich in allen normalen Lösungsmitteln. Die Struktur ist noch nicht geklärt. Das Zustandsdiagramm zeigt, daß das schwarze $(CS_2)_n$ oberhalb 27 000 atm etwa zwischen 180 und 280°C thermodynamisch stabil ist[26]. Schmidt und Rankl[89)92] stellten durch Kondensation von $SC(SH)_2$ mit Chlorsulfanen S_xCl_2 in organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck polymere Verbindungen (Polykondensate) der formalen Zusammensetzung $(CS_{3+x})_n$ her (n in der Größenordnung von 10). Isoliert wurden die Produkte mit x = 1 bis 6, d.h. $(CS_4)_n$ bis $(CS_9)_n$.[+] Es handelt sich um gelbe bis bräunliche, stabile, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen.

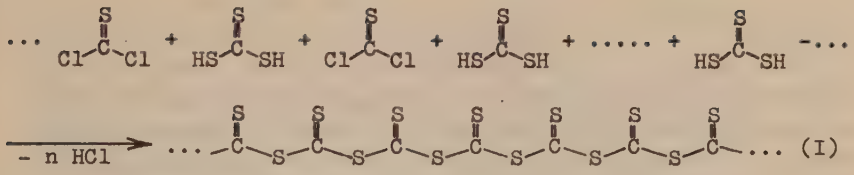
Im Rahmen unserer Untersuchungen sollte versucht werden, polymere, noch schwefelärmere Verbindungen der Bruttozusammensetzung $(CS_2)_n$ und $(CS_3)_n$ auf chemischem Wege bei Normaldruck herzustellen. Versuche in dieser Richtung waren bisher fehlgeschlagen.

Thiophosgen reagiert bekanntlich mit Mercaptanen bzw. Mercaptiden in verdünnter alkalischer Lösung glatt zu Thion-thiol-kohlensäureester-chloriden und Trithiokohlensäure-diestern (vgl. hierzu z.B.[9)67)88)90)91]):



Bei der Verwendung von $SC(SH)_2$ oder Na_2CS_3 als Mercaptankomponente müßten sich theoretisch, da Ringbildung aus sterischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist, die gewünschten polymeren Produkte $(CS_2)_n$ bilden. Dabei war folgendes Reaktionsschema zu erwarten:

[+] Eine Übersicht über technisch wichtige Polysulfid-Polymere: vgl. bei Hockenberger[59].

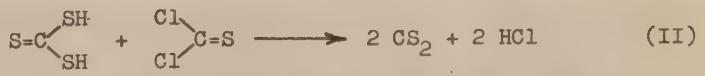


Auch mit H_2S statt $SC(SH)_2$ war eine analoge Kondensation zu erwarten, wobei in dem resultierenden Reaktionsprodukt allerdings alle C-Atome und Thion-S-Atome aus dem Thiophosgen stammen mußten.

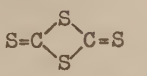
2 Reaktion von $SC(SH)_2$ und H_2S mit Thiophosgen

Mit Thiophosgen reagiert $SC(SH)_2$ nicht so glatt, wie es erwartet wurde; werden verdünnte Lösungen der Reaktionspartner in organischen Lösungsmitteln zusammengebracht, verläuft die Reaktion auch bei leichtem Erwärmen nur sehr träge unter langsamer HCl-Entwicklung. Werden dagegen sehr konzentrierte Lösungen (z.B. 1:1 in Chloroform) oder sogar die reinen Flüssigkeiten eingesetzt, reagieren die Reaktionspartner recht schnell, z.T. sogar stürmisch.

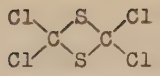
Als Reaktionsprodukt wurde stets monomerer Schwefelkohlenstoff in praktisch quantitativer Ausbeute gefunden, der nach der Bruttogleichung



entstanden ist. Über den Reaktionsmechanismus kann noch nichts Genaues gesagt werden. Grundsätzlich hat die $SC(SH)_2$-Molekel die Möglichkeit, primär entweder mit einer $SCCl_2$-Molekel (Schema II) oder mit zwei $SCCl_2$-Molekeln (Schema I, "kettenförmige Übergangszustände") zu reagieren. Im Fall II entsteht als instabiler Zwischenzustand die "Verbindung"



die sofort weiter zerfällt. Daß diese Verbindung im Vergleich zu der ähnlichen, jedoch stabilen Verbindung



(b)

("dimeres Thiophosgen") nicht als stabile Substanz existent sein kann, zeigt folgende Überlegung: In (a) haben die Kohlenstoffatome eine sp^2-Hybridisierung, in (b) sind sie sp^3-hybridisiert. Der Tetraederwinkel (ca.109°) in (b) muß schon leicht deformiert werden, um die Bildung eines Viererringes zu ermöglichen; der noch um etwa 11° größere S-C-S-Winkel in (a) verhindert offensichtlich die Bildung eines stabilen Ringes.
Auch bei der Umsetzung von Thiophosgen mit H_2S konnte nur die quantitative Bildung von monomerem CS_2 beobachtet werden. H_2S wurde unter leichtem Überdruck in eine schwach erwärmte Lösung von $SCCl_2$ in $CHCl_3$ eingeleitet.

3 Reaktion von Na_2CS_3 und Na_2S mit Thiophosgen

Eine wässrige Lösung von Na_2CS_3 wurde bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von $SCCl_2$ in $CHCl_3$ oder Dioxan versetzt und dabei kräftig gerührt. Auch in diesem Fall bildete sich bei der unter leichter Erwärmung sofort einsetzenden Reaktion zum größten Teil monomeres CS_2; in sehr geringer Menge entstand jedoch ein flokkiger, gelber bis hellbrauner Niederschlag. Der gleiche Befund ergab sich, wenn statt Na_2CS_3 Natriumsulfid eingesetzt wurde.

Die Analyse des abfiltrierten und getrockneten Produktes ergab die Brutto-Zusammensetzung ($CS_{2,4}$) + wenig Cl + wenig H.
Das Pulver ist unlöslich in allen normalen Lösungsmitteln einschließlich CS_2 und wird weder von verdünnten Säuren noch von warmem Wasser merklich angegriffen. Erst längeres Kochen mit Laugen oder konzentrierten Säuren führt zur Zersetzung. Das Schmelzintervall liegt zwischen 170 und 200°C, wobei die Substanz schon etwas unterhalb dieser Temperatur zu sintern beginnt.
Als thermische Zersetzungsprodukte entstehen im Vakuum hauptsächlich CS_2 sowie etwas Thiophosgen; daneben bleiben undefinierte dunkle feste Zersetzungsprodukte zurück.
Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigt nur diffuse Ringe, die Verbindung ist also amorph.

In allen diesen Eigenschaften ist die Substanz den auf anderem Wege hergestellten $(CS_4)_n$- bis $(CS_9)_n$-Polymeren[89)92)] sehr ähnlich. Auch das Infrarotspektrum ist mit dem von Rankl[89)] für diese Verbindungen angegebenen vergleichbar. In Tabelle 12 sind die Bandenlagen für die vorliegende Verbindung, für das unten beschriebene $(CS_3)_n$ und für $(CS_5)_n$ zusammengefaßt.

Tabelle 12

Absorptionsmaxima in cm^{-1}:		
$(CS_{2,5})_n$	$(CS_3)_n$	$(CS_5)_n$[89)]
2350 (schw)	2350 (schw)	
1140 (st)		
1100 (m)	1095 (schw)	
1060 (st)	1062 (ss)	1065 (Banden-
850 (m)	805 (ss)	810 intensi-
790 (ss)		täten
465 (schw)	465 (schw)	360 nicht
		285 angegeben)
		170

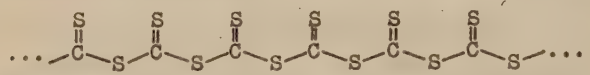
Es ist also anzunehmen, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um ein Ketten-Polymeres der auf S.69 oben angegebenen Form handelt, wobei jedoch der S-Gehalt noch höher ist als der Bruttozusammensetzung $(CS_2)_n$ entspricht.
Um ein Polymeres der stöchiometrischen Zusammensetzung $(CS_2)_n$ zu erhalten, wurden deshalb die Versuchsbedingungen weitgehend variiert. Unter der Annahme, daß der höhere S-Gehalt auf als Verunreinigung im Na_2CS_3 enthaltene Anteile an Tetrathiocarbonat Na_2CS_4 bzw. Polysulfidanteile im Na_2S zurückzuführen war, wurden die Versuche mit besonders sorgfältig hergestellten bzw. gereinigten Salzen unter Ausschluß von Sauerstoff und z.T. unter Eiskühlung durchgeführt. Überraschend zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen praktisch quantitativ monomeres CS_2 entstand, wäh-

rend feste polymere Produkte entweder überhaupt nicht oder nur spurenweise auftraten. Umgekehrt vergrößerte sich der Anteil des Polymeren am Reaktionsprodukt systematisch, wenn das Verhältnis Tetrathiocarbonat/Trithiocarbonat bzw. Sulfid/Polysulfid entweder durch Luftoxydation oder durch Auflösen von Schwefel in der wässrigen Salzlösung vergrößert wurde.[+)]

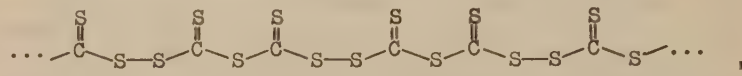
Die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Polymeren war unabhängig von den Reaktionsbedingungen mit einem C : S -Verhältnis von etwa 1 : 2,4 stets nahezu konstant.[++)] In keinem Fall gelang es, Polymerisate mit geringerem S-Gehalt herzustellen.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren:

Die Bildung von CS_2-Polymeren scheint bei Zimmertemperatur $\pm$ 25° nicht möglich zu sein; die Entstehung von monomerem CS_2 ist thermodynamisch begünstigt. Wird jedoch in der Kette



jede zweite C-C-Verknüpfung nicht über eine C-S-C-, sondern über eine C-S-S-C-Brücke hergestellt: [+++)]



so genügt offenbar die durch die S-S-Bindungen gewonnene Energie, um das polymere Gebilde gegenüber einem Zerfall in CS_2 und S zu stabilisieren.

Die Kettenlänge läßt sich auf Grund des analytisch bestimmten

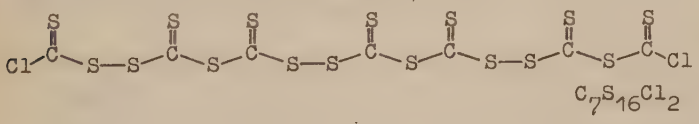
---

[+)] Ein analoger Versuch mit $SC(SH)_2$ führte nicht zum Ziel. Wurde eine Lösung von S in $SC(SH)_2$ mit Thiophosgen umgesetzt, entstand ebenso wie ohne S-Zusatz praktisch quantitativ monomeres CS_2.

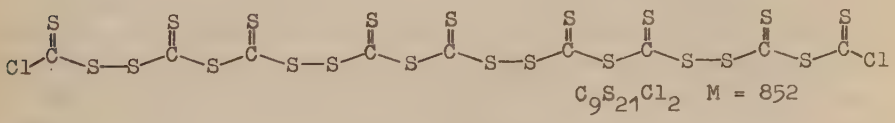
[++)] Im Fall der Reaktion von Na_2S mit $SCCl_2$ gilt das nur, wenn nicht mehr Schwefel zugesetzt wird, als dem Gesamtverhältnis Na : S = 1 : 4 entspricht.

[+++)] Ob die Verteilung der zusätzlichen Ketten-S-Atome symmetrisch ist (Einlagerung in jeden zweiten C-C-Zwischenraum), kann noch nicht geklärt werden; eine solche Anordnung ist aber wahrscheinlich.

Cl- (und H-) Gehaltes des Polymerisats abschätzen: Die Kettenenden können grundsätzlich durch Cl oder durch SH abgesättigt sein, wobei die SH-Gruppen den in der wässrigen Lösung im Gleichgewicht vorhandenen HCS_3^-- bzw. SH^--Ionen entstammen. Auf das Vorhandensein von SH-Gruppen in der Substanz deutet zwar das IR-Spektrum hin (Bande bei 2350 cm^{-1}?), der größte Teil der Kettenenden ist aber sicherlich von Cl-Atomen besetzt. Nimmt man in 1.Näherung eine vollständige Absättigung mit Cl an, ergibt sich eine Kettenlänge der Polymeren von fast genau 8 C-Einheiten; die mittlere Bruttozusammensetzung eines Moleküls beträgt damit bei Vernachlässigung der gefundenen Spuren Wasserstoff fast genau $C_8S_{19}Cl_2$ (mittleres Molekulargewicht 776).
Das analytisch gefundene C/S-Verhältnis von 1 : 2,4 entspricht recht genau dem für die oben vorgeschlagene Sequenz ...-CS_2-CS_3-CS_2-CS_3-CS_2-CS_3-... bei Berücksichtigung dieser mittleren Kettenlänge zu erwartenden Wert.(Eine Extrapolation auf unendliche Kettenlänge führt zu dem Grenzwert C/S = 1 : 2,5).
Ein Gemisch etwa gleicher Mengen folgender Moleküle könnte die Analysenwerte etwa wiedergeben:



$C_7S_{16}Cl_2$ M = 668



$C_9S_{21}Cl_2$ M = 852

Das Infrarotspektrum (vgl. Tabelle 12) zeigt eine starke Bande bei 790 cm^{-1} ($(CS_5)_n$: 810 cm^{-1}), die vermutlich der sogenannten C-S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Bande der C-Cl-Valenzschwingung, die zumindest andeutungsweise vorhanden sein sollte, liegt normalerweise in dem selben Frequenzbereich; sie wird entweder von der C-S-Bande verdeckt oder sie ist mit der bei 850 cm^{-1} beobachteten schwachen Bande identisch. Die im Fall des $(CS_5)_n$ bei 1065 cm^{-1} gefundene Bande tritt im vorliegenden Fall

dreifach aufgespalten auf. Diese Aufspaltung gibt auch einen Hinweis auf die sich in der Bruttozusammensetzung $(CS_{2,5})_n$ äußernde Unsymmetrie der (CS_x)-Sequenz.+) Die schwach auftretende, aber reproduzierbar beobachtete Bande bei 465 cm^{-1} kann versuchsweise der S-S-Valenzschwingung zugeordnet werden. Diese Bande ist auch in anderen Verbindungen (z.B. auch im S_8) sehr intensitätsschwach. Die Interpretation der bei 2350 cm^{-1} beobachteten Absorption als ν(SH)-Bande kann nur unter Vorbehalt geschehen, da S-H-Valenzfrequenzen im allgemeinen etwas höher liegen (2450 - 2600 cm^{-1}). Banden unterhalb 420 cm^{-1} konnten nicht beobachtet werden, da der Meßbereich des zur Verfügung stehenden Spektrographen nur bis zu diesem Wert reichte.

Versuche und Analysen

a) Umsetzung von $SC(SH)_2$ und H_2S mit Thiophosgen

Versuch 1: Zu einer Lösung von 6,6 g (60 mMol) $SC(SH)_2$ in 50 ml $CHCl_3$, CCl_4 oder Toluol wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 6,9 g $SCCl_2$ (60 mMol) in ebenfalls 50 ml $CHCl_3$, CCl_4 oder Toluol zugetropft. Die Reaktion kam erst nach Erhitzen der Lösung auf 30 bis 40°C unter langsamer HCl-Entwicklung in Gang und war nach etwa 1 Std. noch nicht beendet. Reaktionsprodukt: monomerer Schwefelkohlenstoff.

Versuch 2: Der gleiche Versuch wurde zunächst mit konzentrierteren Lösungen der Ausgangsstoffe (60 mMol in 5 bis 10 ml Lösungsmittel) durchgeführt. Schließlich wurden äquimolekulare Mengen der Reaktionspartner unmittelbar zusammengegeben. Die Reaktion kam in beiden Fällen unter lebhafter HCl-Entwicklung in Gang und war nach kurzer Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit beendet. Das farblose flüssige Reaktionsprodukt konnte als CS_2 identifiziert werden. Die Menge des entwickelten HCl (mit N_2 übergetrieben, in NaOH aufgefangen, mit HCl zurücktitriert) entsprach quantitativem Umsatz.

Die Bedingungen von Versuch 1 und 2 wurden noch folgendermaßen

+) Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß das spurenweise in der Substanz vorhandene Thiophosgen zum Teil mit zu den Bandenintensitäten beiträgt. Die stärksten Banden des $SCCl_2$ liegen bei 1110, 810 und 780 cm^{-1}.

variiert: 1) Eiskühlung während der Reaktion; 2) Verwendung eines Überschusses $SC(SH)_2$; 3) Verwendung eines Überschusses $SCCl_2$; 4) Zutropfen der $SC(SH)_2$-Lösung zur $SCCl_2$-Lösung; 5) strenger Feuchtigkeitsausschluß; 6) Zusatz von CS_2 zur Reaktionslösung. In allen Fällen wurde nur monomeres CS_2 als Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Versuch 3: Durch eine Lösung von 60 mMol $SCCl_2$ in 10 ml $CHCl_3$ wurde mit einem Überdruck von etwa 0,5 atü ein H_2S-Strom geleitet. Es setzte eine langsame Reaktion unter HCl-Entwicklung und Entfärbung der Lösung ein. Reaktionsprodukt: CS_2.

b) Umsetzung von Na_2CS_3 und Na_2S mit Thiophosgen

Versuch 1: Zu einer Lösung von 60 mMol $Na_2CS_3.2H_2O$ (dargestellt nach Yeoman[116]) in 100 ml Wasser wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 6,9 g (60 mMol) $SCCl_2$ in 25 ml Dioxan[+] zugetropft. Im Verlauf der Reaktion schied sich eine kleine Menge eines gelbbraunen, voluminösen, flockigen Niederschlages aus, der nach der Beendigung der Reaktion (ca. 15 Min) abfiltriert und nacheinander mit Chloroform, Dioxan und Wasser gewaschen wurde. Ausbeute: 200 mg getrocknetes Produkt.
Die filtrierte Reaktionslösung wurde eingedampft. In den ersten Fraktionen des Destillats wurde IR-spektroskopisch viel CS_2 nachgewiesen. Als Rückstand blieben nach dem Verglühen etwa 6 g NaCl. Die Umsetzung war also fast quantitativ verlaufen.
Versuch 2: Der gleiche Versuch wurde unter strengem Sauerstoffausschluß und mit einem besonders sorgfältig hergestellten, von Tetrathiocarbonat freiem Na_2CS_3 durchgeführt. Es bildeten sich nur äußerst geringe Mengen (ca. 10 mg) Polymerisat; als Hauptprodukt entstand monomeres CS_2.
Versuch 3: Wie Versuch 1; die Na_2CS_3-Lösung wurde jedoch zuvor 10 Std. an der Luft stehen gelassen. Ausbeute: 800 mg Polymerisat.

[+] Die Verwendung von Dioxan bewährte sich besonders, da bei richtiger Wahl der Konzentrationen ein weitgehend homogenes Reaktionsgemisch resultierte, in dem Na_2CS_3 und $SCCl_2$ in Lösung blieben.

Versuch 4: Wie Versuch 1; in der Na_2CS_3-Lösung wurde jedoch zunächst etwa 1,0 g Schwefel aufgelöst, wobei sich Na_2CS_4 bildete. Der Anteil des Polymerisats am Reaktionsprodukt stieg auf 2,4 g.

Die Versuche wurden variiert, indem 1) ohne Kühlung gearbeitet wurde; 2) umgekehrt Na_2CS_3-Lösung zu $SCCl_2$-Lösung getropft wurde; 3) das $SCCl_2$ unverdünnt eingesetzt wurde. Am Versuchsergebnis änderte das jedoch nichts.
Auch die Verwendung von Na_2S-Lösungen statt der Na_2CS_3-Lösungen führte in analogen Versuchen zu identischen Reaktionsprodukten.
Versuch 5: 2 g Polymerisat wurden im Vakuum erwärmt. Bei etwa 170° begann sich die Substanz unter Dunkelfärbung zu zersetzen. Sie wurde etwa 2 Std. auf 200°C gehalten, dann noch 1/2 auf 250° erhitzt. In einer vorgeschalteten, auf -78°C gekühlten Falle hatten sich 1,2 g reines CS_2 mit Spuren von Schwefelchloriden gesammelt, im Pyrolysegefäß befand sich ein schwarzer, nicht näher untersuchter Rückstand.
Analysen: +)

Tabelle 13

	gefunden [%]	berechnet für $(CS_{2,5})_n$ [%]	berechnet für Cl-C_8S_{19}-Cl [%]
C	11,88; 12,22; 12,02; 12,3	13,03	12,37
S	76,4 ; 78,2 ; 79,4 ; 77,1	86,97	78,49
Cl	9,4 ; 8,8 ; 8,4 ; 9,2	-	9,13
H	0,1 ; - ; 0,3 ; 0,22	-	-

+) Die bei einigen Analysen auftretende Differenz der Summe der gefundenen Bestandteile ist dem (nicht bestimmten) Sauerstoffanteil zuzuschreiben, der sicherlich in Form von vereinzelten End-OH-Gruppen durch in der wässrigen Lösung partiell hydrolysiertes $SCCl_2$ eingeschleppt wurde. Hartnäckig festgehaltenes NaCl, das trotz längeren Auswaschens der Verbindung in Mengen zwischen 0,5 und 2 % darin enthalten war, mußte bei den Berechnungen der Analysen berücksichtigt werden.

4 Reaktion von $SC(SH)_2$ mit Br_2 +)

Es war zu erwarten, daß $SC(SH)_2$ als Substanz mit 3 Schwefelatomen im Oxydationszustand des Sulfids einer Oxydation leicht zugänglich ist. Mit Jod im organischen Lösungsmittel ergab sich eine langsame Oxydation zu Schwefel. Die Anwendung von Brom als Oxydationsmittel zeigte jedoch folgendes (die Umsetzung wurde in $CHCl_3$ durchgeführt): Unter starker HBr-Entwicklung trat Oxydation ein, und es fiel ein orangefarbenes festes Produkt aus.
Es wurde zunächst als Schwefel angesehen, erwies sich aber als Polymerisat der Bruttozusammensetzung $(CS_{3,4})$ + wenig Brom. Aussehen, Unlöslichkeit, thermische Stabilität und IR-Spektrum (vgl. Tabelle 12) zeigten, daß die gewonnene Verbindung ebenfalls ein C-S-Kettenpolymeres darstellt und in seinem Schwefelgehalt zwischen dem der Polymerisate $(CS_{2,5})_n$ und $(CS_4)_n$ liegt. Die Kettenenden sind hier allerdings durch Br (+ H) abgesättigt; dadurch ist möglicherweise die rötliche Tönung des Reaktionsprodukts zu erklären.
Das Produkt entsteht formal nach folgenden Bruttogleichungen:

$$n\ SC(SH)_2 + n\ Br_2 \longrightarrow n\ [CS_3] + 2n\ HBr$$
$$ny\ SC(SH)_2 + ny\ Br_2 \longrightarrow ny\ CS_2 + 2ny\ HBr + ny\ S$$
$$n[CS_3] + ny\ S \longrightarrow (CS_{3+y})_n$$

wobei der zusätzliche Schwefel statistisch oder geordnet zwischen die CS_3-Gruppen eingelagert wird.
Über den Reaktionsmechanismus lassen sich nur Vermutungen anstellen. Eine Reaktion über Radikale ist möglich.
Durch entsprechend schonendere Oxydation mit Br_2, d.h. durch Temperaturerniedrigung, mußte der bis zum elementaren Schwefel oxydierte S-Anteil zurückgedrängt werden können. Die Versuche wurden deshalb bei $-30^{\circ}C$ wiederholt. Die Reaktion verlief entsprechend langsamer. Das Verhältnis C/S betrug jetzt 1 : 3,05. Durch sehr langsames Zutropfen der Br_2-Lösung und Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen wurde ein Verhältnis C : S von fast genau 1/3 erreicht.

+) vgl. auch 68)

Im Gegensatz zum $(CS_{2,5})_n$-Polymeren ist hier zu erwarten, daß die Kettenenden im Mittel etwa in gleichen Anteilen mit SH und Br abgesättigt sind; (die Ausgangssubstanzen wurden entsprechend der Reaktionsgleichung in stöchiometrischen Mengen eingesetzt). Mit den erhaltenen Analysenwerten wurden nach

$$n = \% CS_{3+y} \cdot A_{Br} / \% Br \cdot M_{CS_{3+y}}$$

die in Tabelle 14 wiedergegebenen Kettenlängen und Molekulargewichte berechnet.

Tabelle 14

Analyse	n	$\bar{M}_{H-(CS_{3+y})_n-Br}$
1	9,14	1200
2	8,85	1060
3	8,70	1000

Die mittleren Kettenlängen liegen in der Größenordnung, wie sie auch für die $(CS_{2,5})_n$-Polymerisate bestimmt wurden (dort $n \simeq 8$). Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel, Säuren und Laugen sowie beim Erhitzen entspricht praktisch genau dem für $(CS_{2,5})_n$ beschriebenen. Bei der Pyrolyse im Vakuum sublimiert lediglich zusätzlich Schwefel ab.

Versuche und Analysen

Versuch 1: In einem mit Magnetrührer versehenen Zweihalskolben wurde zu einer Lösung von 6,6 g (60 mMol) $SC(SH)_2$ in 100 ml $CHCl_3$ aus einem Tropftrichter langsam eine Lösung von 9,6 g Br_2 (60mMol) ebenfalls in 100 ml $CHCl_3$ zugetropft. Die Temperatur wurde dabei auf 10°C gehalten. Unter Entwicklung großer Mengen HBr fiel bald ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag aus. Nach Beendigung der Br_2-Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 20°C gerührt, dann abfiltriert, mit viel Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 2: Der gleiche Versuch wurde unter Kühlung des Reak-

tionskolbens auf -30°C durchgeführt.
Versuch 3: Statt 60 mMol wurden je 20 mMol der Reaktionspartner in je 100 ml $CHCl_3$ gelöst. Die Tropfgeschwindigkeit wurde auf 5 Tropfen/min herabgesetzt.
Analysen:

Tabelle 15

	gefunden [%] 1	2	3	berechnet für $(CS_3)_n$ [%]	berechnet für $H\text{-}(CS_3)_9\text{-}Br$ [%]
C	9,05	10,06	10,18	11,1	10,24
S	84,1	82,3	82,0	88,9	82,1
Br	6,75	7,60	7,86	-	7,58

II Über den Kohlenstoffgehalt im reinen Schwefel

Bekanntlich enthält normal gereinigter Schwefel stets noch geringe Mengen Kohlenstoff, die erst durch sorgfältige und langwierige Reinigung auf Gehalte unter 10^{-3}% gebracht werden können (vgl. z.B. [10)11)46)109)110)111)]). Vor allem von Wartenberg hat diesen C-Gehalt auf verschiedene Weisen zu erklären versucht, etwa durch das Vorhandensein von CS_2 [109)], von schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen [111)] oder anderen (undefinierten) C-S-Verbindungen [110)].
Nachdem sich die außerordentliche Stabilität der hier beschriebenen $(CS_{2,5})_n$- und $(CS_3)_n$-Polymerisate sowie der kürzlich beschriebenen noch schwefelreicheren Polymerisate $(CS_4)_n$ bis $(CS_9)_n$ (Schmidt [92)], Rankl [89)]) gezeigt hat, liegt die Vermutung nahe, daß auch der im reinen Schwefel enthaltene Kohlenstoff in direkter Bindung an S als Ketten- bzw. als Ringglied enthalten ist. Die polymeren Ketten in $(CS_x)_n$ mit x = 2,5 bis 9 können beschrieben werden als mehr oder weniger statistische Einlagerung von (-C-)-Gruppen in normale Schwefelketten. Es ist durchaus möglich, daß auch innerhalb der S_8-Ringe des elementaren Schwe-

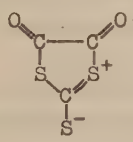
fels einzelne S-Atome (in sehr geringer Konzentration) ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ringstabilität durch -C- ersetzt sind und daß diese "Störungen" in der Schmelze auch in die entstehenden Ketten eingebaut werden.
Auf Grund der Kenntnisse über die beschriebenen Polymerisate ist es verständlich, daß die entstehenden $-(S)_x-\underset{S}{C}-(S)_y-$ -Gruppierungen gegenüber dem Zerfall in CS_2 und Schwefel recht stabil sind und erst durch längeres Erhitzen auf den Siedepunkt des Schwefels (445°C) zerstört werden können.

III Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit einigen einfachen Dicarbonsäurechloriden

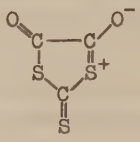
1 Reaktion mit Oxalylchlorid; Darstellung von $C_3O_2S_3$

Eine Lösung von $SC(SH)_2$ in $CHCl_3$ wurde unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von $(COCl)_2$ ebenfalls in $CHCl_3$ umgesetzt. Die sofort einsetzende Reaktion führte unter starker HCl-Entwicklung zu einer tiefroten Lösung, aus der nach dem Abdampfen des $CHCl_3$ schöne weinrote, nadelförmige Kristalle isoliert werden konnten.
Als analytische Zusammensetzung der durch Umkristallisation aus n-Hexan gereinigten Substanz ergab sich $C_3O_2S_3$. Das Molekulargewicht wurde durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol (Apparatur nach Beckmann) zu 163 ± 2 bestimmt, die ermittelte Zusammensetzung gibt also gleichzeitig die wahre Molekelgröße wieder.
Da eine Umlagerung während der Reaktion praktisch ausgeschlossen werden kann, handelt es sich bei der vorliegenden Verbindung in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum um das durch doppelte Kondensation nach

entstandene, bisher unbekannte 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion (1,3-Dithia-cyclopentan-2-thion-4,5-dion).
Das Dithiolan-Gerüst ist in einer größeren Zahl bekannter substituierter Verbindungen enthalten, es ist auch im cyclischen Trithiokohlensäureäthylenester ("Äthylentrithiocarbonat") verwirklicht. Ein wasserstoff-freier Abkömmling (der auch nicht mehr unbedingt als "organische Verbindung" anzusehen ist) war jedoch bisher unbekannt.
Zweifellos gibt die angeführte Thion-dion-Formulierung nicht den wahren Bindungszustand der Molekel wieder; Elektronenzustände wie z.B.



oder



sind sicherlich entscheidend daran beteiligt. Eine eingehende Diskussion der Bindungsverhältnisse ist erst sinnvoll, wenn Meßwerte der interatomaren Abstände im Zusammenhang mit dem IR- und dem sichtbaren (+ UV-) Spektrum dafür herangezogen werden können.

a Eigenschaften des $C_3O_2S_3$

1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion bildet rote Kristalle mit dem Schmelzpunkt 66°C; Siedepunkt: ca. 90°C bei p = 2 mm Hg. Die Dichte wurde pyknometrisch bei 25°C zu 1,890 g/cm^3 ($\pm$ 0,005) bestimmt. Die Substanz löst sich gut in normalen organischen Lösungsmitteln wie $CHCl_3$, CCl_4, Benzol, Äther usw., ist jedoch in Paraffinen nur mäßig löslich. Polare Lösungsmittel wie Methanol oder Äthanol zersetzen sie leicht. Die Hydrolyse in Wasser führt in langsamer Reaktion zu Oxalsäure und Trithiokohlensäure ($\rightarrow$ H_2S + CS_2), sowie zu gelben Polymerisationsprodukten. Auch an feuchter Luft hydrolysiert $C_3O_2S_3$ innerhalb einiger Stunden vollständig. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist die Verbindung praktisch unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt sich $C_3O_2S_3$ oberhalb etwa 100°C in C, CO_2, COS, CS_2, (CO), (C_3S_2).

b Kristallographische Untersuchung

Zur kristallographischen Untersuchung wurden Einkristallaufnahmen von $C_3O_2S_3$ angefertigt, und zwar:
Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [010] mit Cu-K_α-Strahlung und
Precession-Aufnahmen in den Richtungen [100] und [001] mit Mo-K_α-Strahlung ($\bar{\mu} = 30^\circ$).
Geeignete Einkristalle konnten unmittelbar dem durch dreifache Umkristallisation aus Hexan gewonnenen Material entnommen werden. Die ausgewählten Kristalle (Größe etwa 0,5 x 0,1 x 0,1 mm) wurden wegen der Zersetzlichkeit des $C_3O_2S_3$ an der Luft in Röhrchen aus Lindemann-Glas eingeschmolzen, in denen sie unzersetzt haltbar waren.
Die auf dem angegebenen Weg gewonnenen Kristalle sind durchweg nadelförmig parallel der kristallographischen b-Achse gewachsen. Die Kristallisationsfähigkeit des $C_3O_2S_3$ ist sehr gut. Eine ausgeprägte Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden.
Als Gitterdimensionen der monoklinen Elementarzelle ergaben sich aus den Einkristallaufnahmen:+)

$a = 11{,}40 \pm 0{,}02$ Å, $b = 5{,}22_0 \pm 0{,}01$ Å, $c = 19{,}51 \pm 0{,}03$ Å,
$\beta = 96^\circ 50' \pm 30'$.

Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte (d_4^{25} 1,890 ± 0,005 g/cm^3) wird der Zellinhalt zu 8,03 Formeleinheiten bestimmt. Mit Z = 8 führt die Berechnung zu einer röntgenographischen Dichte von 1,884 g/cm^3.
Die Laue-Symmetrie ist C_{2h} - 2/m. Die beobachteten systematischen Auslöschungsbedingungen (hkl) nur mit h + l = 2n,
(h0l) nur mit h = 2n und l = 2n,
(0k0) nur mit k = 2n
führen zu der charakteristischen Raumgruppe
C_{2h}^5 - $P\,2_1/b$ (Nr. 14).

+) Eine qualitative Abschätzung zeigt, daß der natürliche Temperaturfaktor der Struktur recht groß ist. Die Intensität der beobachteten Reflexe nimmt schon bei $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}25$ stark ab.

Möglich sind ferner die Raumgruppen $C_{2h}^{1,2,4}$, $C_2^{1,2}$ und $C_s^{1,2}$.

c Infrarot-, Ultraviolett- und sichtbares Spektrum

Das IR-Spektrum von $C_3O_2S_3$ (aufgenommen in Nujol und als Lösung in CCl_4 im Bereich zwischen 4000 und 420 cm^{-1}) zeigt Banden mit Absorptionsmaxima bei 1716 und 1724 (unvollständig aufgelöst, st), 1105 (st), 1000 (st), 958 (m), 800 (schw), 526 (m) und 468 cm^{-1}(schw); (vgl. Abbildung 10).
Das sichtbare und UV-Spektrum (Lösungsmittel CCl_4, n-Hexan) zeigt eine schwache Doppelbande bei 522 und 540 nm, eine sehr viel stärkere Bande mit einem Absorptionmaximum bei 417 nm,sowie eine weitere intensive Bande bei 324 nm mit einer Schulter bei 290 nm; (vgl. Abbildung 11). Die Banden bei 540, 522 und 417 nm weisen bemerkenswerte Verschiebungen der Absorptionsmaxima beim Wechsel des Lösungsmittels auf. In Tabelle 16 sind die Bandenlagen für einige Lösungsmittel angegeben.

Tabelle 16

Lösungsmittel	Absorptionsmaxima [nm]	
	Bande 1 + 2	Bande 3
n-Hexan, CCl_4	540, 522	417
Benzol	530 (nicht aufgelöst)	Schulter bei 415
Diäthyläther	516 (nicht aufgelöst)	411
Dioxan	510	Schulter bei 405

Die Deutung und Zuordnung der Spektren soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

d Versuch zur Darstellung einer heterocyclischen Verbindung C_3S_5

Sauerstoff in Carbonylgruppen kann bekanntlich mit P_4S_{10} durch Schwefel ersetzt werden. Es war denkbar, daß $C_3O_2S_3$ auf diese Weise zu der heterocyclischen, nur C und S enthaltenden Verbindung:

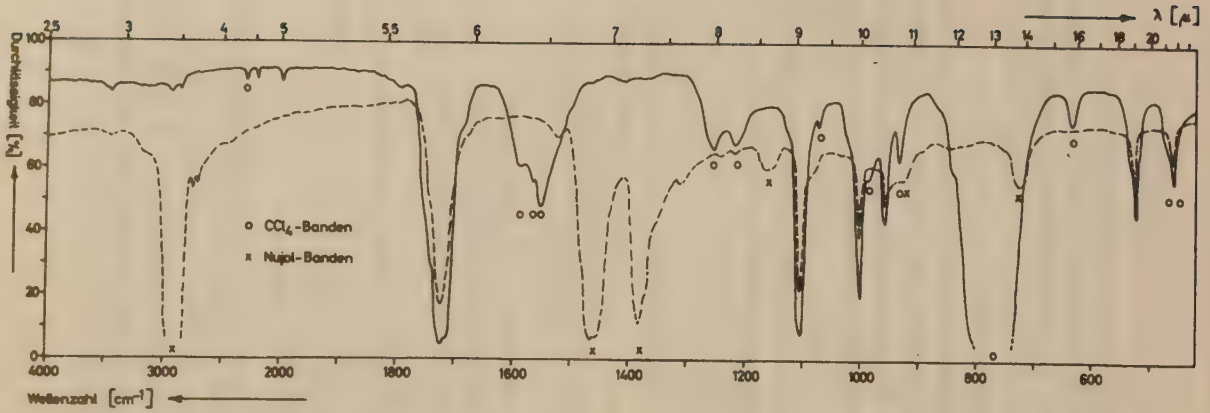


Abb.10: Infrarotspektrum von $C_3O_2S_3$ (in Nujol suspendiert und in CCl_4 gelöst)

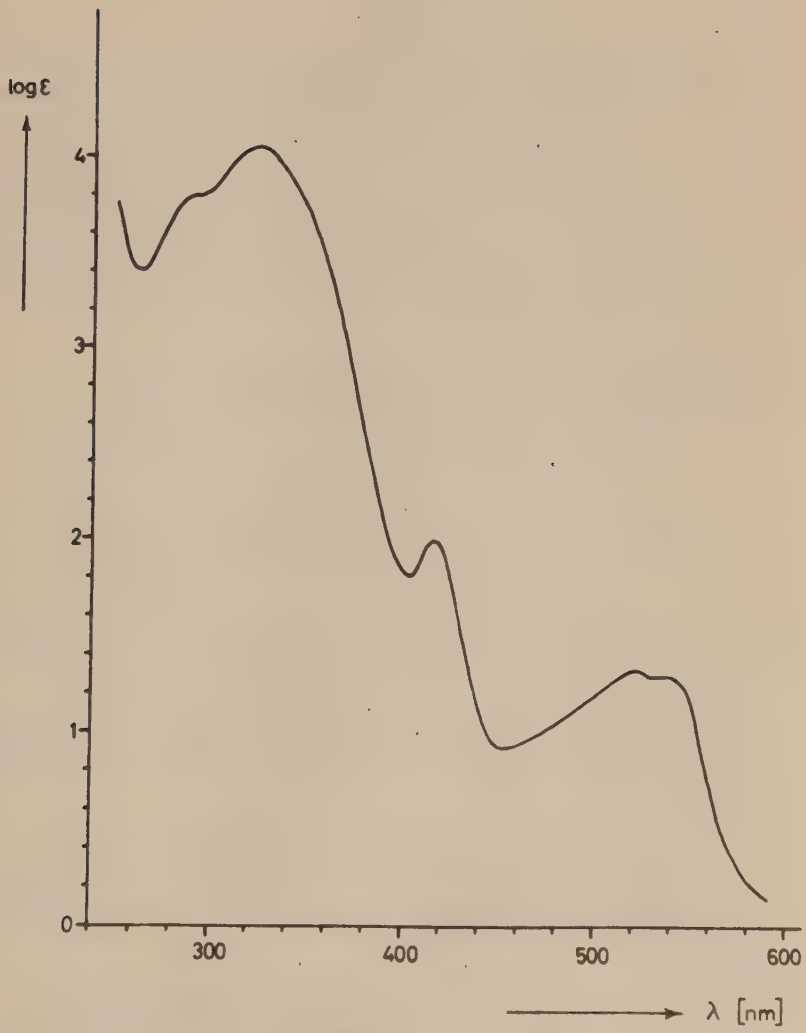
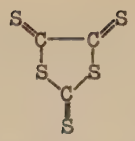


Abb.11: Sichtbares und UV-Spektrum von $C_3O_2S_3$ (in CCl_4, 10^{-3} bis 10^{-6}molare Lösungen)



(I)

umgesetzt werden konnte. Trotz mehrfacher Versuche unter verschiedenen Bedingungen konnte jedoch im löslichen Teil des Reaktionsgemisches keine Spur der Verbindung nachgewiesen werden (vgl. "Versuche und Analysen"). Es ist wahrscheinlich, daß das bei der Reaktion primär entstandene I sofort unter CS_2-Abgabe zerfallen ist, wobei sich die als Rest verbleibenden CS_3-Bruchstükke unter Bildung von $(CS_3)_n$-Polymeren stabilisiert haben. Hinweise darauf gab das IR-Spektrum des festen Anteils der resultierenden Reaktionsmischung.

Versuche und Analysen

Darstellung von $C_3O_2S_3$: Zu einer Lösung von 11,0 g (0,1 Mol) $SC(SH)_2$ in 100 ml $CHCl_3$ wurde in einem mit Tropftrichter, Rührer und Trockenrohr versehenen Dreihalskolben eine Lösung von 12,7 g (0,1 Mol) Oxalylchlorid, ebenfalls in 100 ml $CHCl_3$, unter ständigem Rühren innerhalb von 15 Minuten zugetropft, wobei das Reaktionsgefäß in einem Eisbad gekühlt wurde. Nach Zusatz des letzten $(COCl)_2$ wurde noch 15 Minuten lang auf 40°C erhitzt. Das $CHCl_3$ wurde nach Beendigung der unter starker HCl-Entwicklung und Rotfärbung der Lösung verlaufenden Reaktion im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand blieben etwa 16 g rote, nadelförmige Kristalle. Sie wurden dreimal aus n-Hexan umkristallisiert, wobei das Hexan zur Induzierung der Kristallisation auf -40°C abgekühlt wurde. Ausbeute: 14,6 g reines Produkt = 89 % der theoretischen Ausbeute.

Der Versuch wurde variiert, indem 1) ein Überschuß $SC(SH)_2$; 2) ein Überschuß $(COCl)_2$ eingesetzt wurde; 3) indem umgekehrt die $SC(SH)_2$-Lösung zur $(COCl)_2$-Lösung zugetropft wurde. Am Versuchsergebnis änderte sich dadurch nichts.

Analysen:

Berechnet für $C_3O_2S_3$: C: 21,94 %; O: 19,48 %; S: 58,58 %.
Gefunden: C: 22,03; 22,10 %; O: (19,37 %); (19,36 %) als Differenz; S: 58,60 %; 58,54 %; 58,65 %.

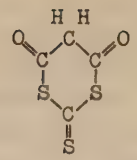
Thermische Zersetzung: $C_3O_2S_3$ wurde in einer geschlossenen Apparatur mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 1°/Minute im Stickstoffstrom bis auf 250°C erhitzt. Die Zersetzung begann bei etwa 100°C. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden in einer mit flüssigen Luft gekühlten Falle aufgefangen und nach Beendigung des Versuches durch IR-Gasspektren identifiziert (p = 60 bis 200 mm Hg). Es wurden nachgewiesen: CO_2, (CO), CS_2, COS, (C_3S_2?). Als Pyrolyserückstand blieb ein schwarzer Festkörper, der hauptsächlich aus C bestand.

Einwirkung von P_4S_{10} auf $C_3O_2S_3$: Eine Lösung von 2,0 g $C_3O_2S_3$ in 100 ml Toluol wurde etwa 2 Stunden lang unter Rückfluß mit einem Überschuß P_4S_{10} gekocht. Eine längere Versuchsdauer war wegen der thermischen Zersetzlichkeit des $C_3O_2S_3$ nicht möglich. Die aus der Lösung durch Abdampfen des Toluols im Vakuum isolierten Kristalle stellten jedoch stets reines $C_3O_2S_3$ dar (~1,2 g). Ein Umsatz zu C_3S_5 hatte also nicht in nachweisbarem Ausmaß stattgefunden. Auch ein direktes Zusammengeben und Erhitzen der Reaktionspartner auf 80°C ergab nicht das gewünschte Reaktionsprodukt.

2 Reaktion mit Malonylchlorid; Darstellung von $(C_3H_2O_2S)_2$

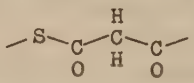
Bei dem analogen Versuch mit Malonylchlorid statt Oxalylchlorid verlief die Reaktion zunächst in der gleichen Weise unter starker HCl-Entwicklung und Rotfärbung der $CHCl_3$-Lösung. Unabhängig von der Konzentration der Lösung verblaßte die rote Farbe der Reaktionsmischung jedoch recht schnell, und alle Versuche, das rote Reaktionsprodukt zu isolieren, schlugen fehl. Wurde die Lösung sofort nach der Reaktion auf -30°C abgekühlt und wurde das $CHCl_3$ bei dieser Temperatur im Vakuum abkondensiert, blieb ein rotes Öl zurück, das sich jedoch beim Erwärmen auf Zimmertemperatur sehr schnell unter Gelbfärbung zersetzte. Das entstehende gelbe Öl gab beim Aufbewahren im Vakuum bei 25°C große Mengen CS_2 ab.

Bei dem roten Primärprodukt handelt es sich offenbar um die dem aus $(COCl)_2$ und $SC(SH)_2$ isolierten roten $C_3O_2S_3$ entsprechende, um eine Methylengruppe reichere Verbindung II, die bei Zimmertemperatur unter CS -Abgabe zerfällt. Dieser Zerfall konnte auch



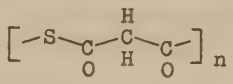
(II)

durch strengen Feuchtigkeitsausschluß nicht verhindert werden. Das bei der Zersetzung resultierende Bruchstück



hat als Möglichkeiten der Stabilisierung 1) die Bildung von Ketten (Polymeren); 2) die Bildung von Ringen.

Zu 1): Wird das entstehende gelbe Öl im Vakuum destilliert, geht ein sehr hoch und uneinheitlich siedendes, bei Zimmertemperatur hochviskoses, farbloses Öl über, dem auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums die Konstitution eines Kettenpolymeren der Zusammensetzung

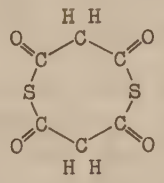


zukommt. Die Molekulargewichtsbestimmung (Beckmann-Apparatur, Lösungsmittel: Benzol) ergab unreproduzierbare Werte zwischen 400 und 700 (die Substanz ist, wenn auch schwer, noch in Benzol löslich); die Kettenenden sind bevorzugt mit SH-Gruppen abgesättigt. Im Destillationsrückstand befanden sich höhermolekulare gleichartige Polymerisate, die jedoch durch die hohen Destillationstemperaturen zum großen Teil zersetzt waren.

Das IR-Spektrum des Polymerisats (flüssige Fraktion) zeigt Banden mit Absorptionsmaxima bei: 3380 (schw), 2970 (m), 2900 (m), 2580 (m), 1720-1708-1690-1675 (sst), 1550 (schw), 1402 (m), 1375 (m), 1300 (st), 1196 (m), 1085 (st), 1056 (st), 1035 (st), 950 (schw), 885 (m), 790 (schw), 642 (st), 552 (schw), 465 cm^{-1} (schw). Charakteristische Unterschiede gegenüber dem Spektrum des kristallinen $C_6H_4O_4S_2$ (vgl. Abbildung 12) sind das Auftauchen der -SH-Bande bei 2580 cm^{-1}, die Aufspaltung der Bande bei 1055 cm^{-1} in drei Banden (1085-1056-1035 cm^{-1}) sowie das fast völlige Verschwinden der 800 cm^{-1}-Bande.

Zu 2): Wird unmittelbar vor der Reaktion destilliertes Malonyl-

chlorid eingesetzt[+)] und wird die Reaktion unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, scheiden sich aus der Reaktionslösung in $CHCl_3$ oder CCl_4 nach einigen Stunden bis einigen Tagen farblose Kristalle der Bruttozusammensetzung $C_3H_2O_2S$ ab, die bei etwa 124°C schmelzen. Eine direkte Bestimmung des Molekulargewichts war nicht möglich, da die Substanz in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung in nennenswerten Mengen gelöst werden konnte (Lösung unter Zersetzung z.B. in Dimethylsulfoxid).
Es handelt sich bei der vorliegenden Verbindung offenbar um die schon von Diels, Beckmann und Tönnies[43)] durch mehrtägige Einwirkung von H_2S auf C_3O_2 im Bombenrohr erhaltene, als dimeres Thiomalonsäureanhydrid angesehene Verbindung mit der Konstitution



(III)

Die von den Autoren vermutete Molekelgröße kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen mit zusätzlichen chemischen und kristallographischen Informationen als gesichert angesehen werden (Diskussion vgl. unten).

a Eigenschaften des $(C_3H_2O_2S)_2$

Als Schmelzpunkt der farblosen, in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslichen Kristalle wurden 123 - 125°C ermittelt (nach vorherigem Sintern und unter Braunfärbung), Die Verbindung wird von kaltem Wasser und Alkoholen nicht zersetzt, dagegen von heißem Wasser sowie von Säuren und Laugen mehr oder weniger schnell zu H_2S bzw. Sulfid und Malonsäure bzw. entsprechenden Salzen + Folgeprodukten hydrolysiert. Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich C_3O_2, COS und Thioessigsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von P_2O_5 dagegen C_3O_2, H_2S, C_3S_2, COS, sowie eine von Diels und

+) $COCl\text{-}CH_2\text{-}COCl$ ist recht zersetzlich und ist schon kurze Zeit nach der Destillation durch Zersetzungsprodukte verunreinigt.

Mitarbeitern als "Ketenthiocarbonsäure" CO=CH-CO(SH) (Fp. 60°C, farblose Kristalle) identifizierte Verbindung.

b Kristallographische Untersuchung

Zur Bestimmung von Gitterdimensionen und Raumgruppe des $C_6H_4O_4S_2$ wurden Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Cu-K_α-Strahlung und Precession-Aufnahmen in den Richtungen [010] und [100] mit Mo-K_α-Strahlung ($\bar{\mu}$ = 30°) angefertigt. Geeignete nadelförmige Einkristalle konnten unmittelbar aus dem nach angegebenem Verfahren gewonnenen Material ausgewählt werden; ihre Größe betrug etwa 0,4 x 0,1 x 0,1 mm. Da $(C_3H_2O_2S)_2$ an der Luft nicht ganz stabil ist, wurden die Kristalle für die Röntgenaufnahmen in Röhrchen aus Lindemann-Glas eingeschmolzen.
Als Wachstumsformen treten vor allem Nadeln parallel [001] auf; es wurden aber auch kompaktere Kristallformen beobachtet. Eine ausgeprägte Spaltbarkeit war nicht festzustellen.
Die Verbindung kristallisiert tetragonal mit den aus den Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten:

$$a = 11{,}88 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 5{,}61_1 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Die Zahl der Formeleinheiten (gültig für $C_6H_4O_4S_2$) wird zu Z = 3,99 berechnet, wenn als Dichte der pyknometrisch bestimmte Wert $d_4^{25} = 1{,}710 \pm 0{,}005$ g/cm^3 eingesetzt wird. Mit Z = 4 ergibt sich eine röntgenographische Dichte von 1,714 g/cm^3.
Die Laue-Symmetrie ist D_{4h} - 4/mmm. Folgende systematische Auslöschungen wurden beobachtet: (h00) nur mit h = 2n und (hhl) nur mit l = 2n. Sie führen zu der charakteristischen Raumgruppe

$$D_{2d}^4 - P\bar{4}2_1c \text{ (Nr. 114)}.$$

Möglich, jedoch kaum wahrscheinlich, sind ferner folgende Raumgruppen: $D_{4h}^{1,9}$, $D_4^{1,2,5,6}$, $C_{4v}^{1,7}$, $D_{2d}^{1,2,3,5}$.

c Infrarotspektrum

Das Infrarotspektrum (vgl. Abbildung 12) zeigt Banden mit Absorptionsmaxima bei: 2980 (m), 2910 (m), 1720 (sst), 1685 (sst),

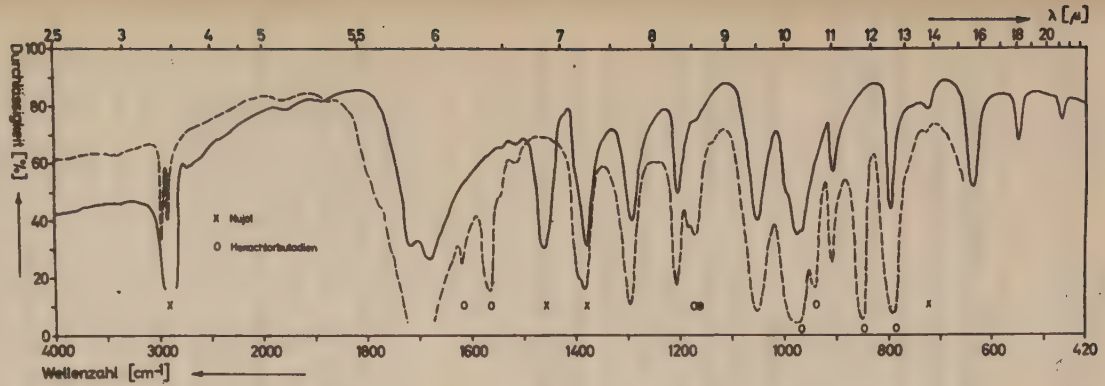
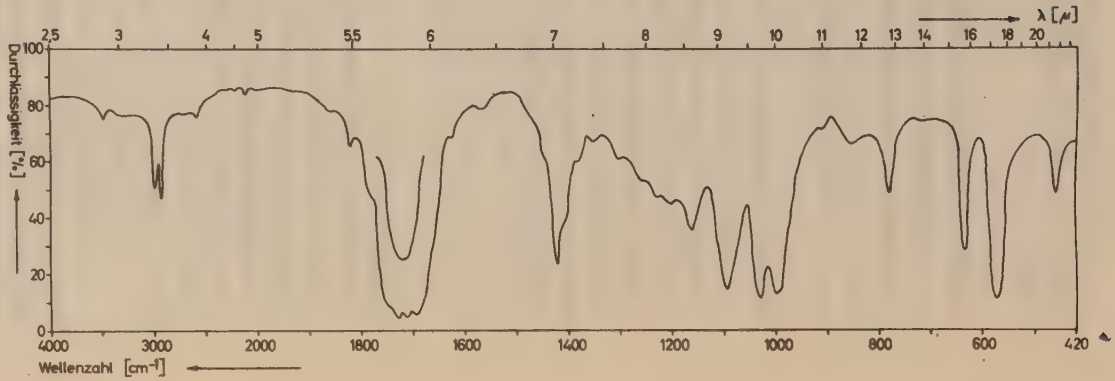


Abb.12: Infrarotspektrum von $C_6H_4O_4S_2$ (suspendiert in Nujol und Hexachlorbutadien)

Abb.13: Infrarotspektrum von Thiobernsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_2S$ (kapillarer Film)



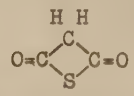
1395 (st), 1388 (st), 1298 (st), 1210 (m), 1055 (st), 980 (st), 970 (st), 910 (m), 800 (st), 730 (schw), 640 (st), 558 (m) und 463 cm^{-1} (schw).

d Zur Molekelgröße des kristallinen Thiomalonsäureanhydrids

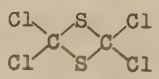
Da eine direkte Molekulargewichtsbestimmung (außer durch eine eventuelle massenspektrometrische Untersuchung) nicht möglich ist, müssen chemische, sterische und kristallographische Argumente zur Bestimmung des Index n im $(C_3H_2O_2S)_n$ herangezogen werden.

Möglichkeiten mit $n \geq 3$ sind auszuschließen; $n = 3$ ist mit der Kristallstruktur der Verbindung nicht vereinbar, da sich in diesem Fall 8/3 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergeben würden. $n \geq 4$ ist ohnehin unwahrscheinlich, da sich dann in einheitlicher Weise mindestens 16-gliedrige Ringe bilden müßten.

Gegen die Existenz des Monomeren mit $n = 1$ sprechen chemische Gründe. Die Verbindung ist relativ stabil und zersetzt sich erst oberhalb des Schmelzpunktes. Setzt man die Existenz der Verbindung



voraus und nimmt als normale Valenzwinkel an den sp^2-hybridisierten Carbonyl-C-Atomen 120°, an dem sp^3-hybridisierten Methylen-C 109°, sowie am S-Atom 70 bis 90° an, so ist eine sehr starke Ringspannung innerhalb des Viererringes zu erwarten, die eine derartige thermische Stabilität völlig unverständlich erscheinen läßt (Summe der Normal-Valenzwinkel im Ring 478 - 518°). Das recht ähnlich gebaute "dimere Thiophosgen", dessen Struktur



gesichert ist[66)94)], zerfällt bekanntlich schon unter wesentlich milderen Bedingungen, obwohl durch das Vorhandensein von zwei sp^3-hybridisierten C-Atomen und zwei S-Atomen im Ring ungleich bessere sterische Voraussetzungen für die Ringbildung gegeben

sind (Summe der Normal-Valenzwinkel im Ring 358 - 398°). Die Existenz des monomeren $C_3H_2O_2S$ kann also ebenfalls ausgeschlossen werden.

Damit bleibt als einzige Möglichkeit die Struktur eines Dimeren $(C_3H_2O_2S)_2$ in Form des achtgliedrigen Ringes III (S.89), die mit allen ermittelten Strukturdaten sehr gut zu vereinbaren ist.

Die ermittelte Raumgruppe der Verbindung enthält die allgemeine achtzählige Punktlage

8(e): x y z, 1/2-x 1/2+y 1/2-z, $\bar{x}$ $\bar{y}$ z, 1/2+x 1/2-y 1/2-z,
$\bar{y}$ x $\bar{z}$, 1/2+y 1/2+x 1/2+z, y $\bar{x}$ $\bar{z}$, 1/2-y 1/2-x 1/2+z.

Bei Z = 4 muß also jede Punktlage mit konstanten freien Parametern in jeder Molekel doppelt vertreten sein. Die relativ kleine c-Konstante deutet darauf hin, daß die Molekeln etwa in [001]-Ebenen liegen. Die systematische Untersuchung der denkbaren Anordnungen der Molekeln in der Elementarzelle ("Zentrum" der Molekel a) auf 0 0 z usw., b) auf 0 1/2 z usw., c) auf 1/4 1/4 z usw.) zeigt, daß nur die Anordnungen a) und b) möglich sind. Da in diesem Fall je zwei symmetrisch gleichwertige Atome der gleichen Molekel in z-Richtung auf gleicher Höhe liegen, ist damit auch gleichzeitig die Konfiguration der Molekel festgelegt. Ein Blick auf das Molekülmodell zeigt, daß im wesentlichen zwei Konfigurationen möglich sind:

1) eine "trans"-Form mit der Molekelsymmetrie C_{2h} mit der zweizähligen Achse durch die beiden S-Atome, in der die Methylengruppen und die S-Atome jeweils sich in größtmöglicher Entfernung gegenüberliegen und

2) eine Konfiguration in Form eines sehr symmetrischen gewellten Ringes der Symmetrie C_{2v}, wie er in sehr ähnlicher Form im S_8-Ring auftritt.

Die Symmetrie der ermittelten Raumgruppe verlangt im Rahmen der vorgeschlagenen Anordnung der Molekeln die Konfiguration 2). Die im Abstand von c/2 parallel der Fläche [001] übereinanderliegenden und gegeneinander jeweils 90° um die c-Achse gedrehten Ringe bilden relativ dicht gepackte Stränge parallel c. Die Ringe liegen entweder parallel orientiert ("Rückseite" auf "Vorderseite" usf.) oder in einer ABABAB-Folge ("Vorderseite" auf "Vor-

derseite", "Rückseite" auf "Rückseite" usf.) übereinander. Die Raumgruppe läßt beide Möglichkeiten zu. Zwischen den Strängen ist die Molekülpackung weniger gedrängt. Diese Molekülanordnung findet ihren makroskopischen Ausdruck in der (schwach ausgeprägten) Spaltbarkeit der Kristalle senkrecht (001) und ihrem säulenförmigen Habitus parallel zur c-Achse.

Versuche und Analysen

Darstellung von $(-S-CO-CH_2-CO)_n$: Eine Lösung von 5,5 g (50 mMol) $SC(SH)_2$ in 50 ml $CHCl_3$ wurde mit einer Lösung von 7,1 g(50 mMol) $COCl-CH_2-COCl$ in der gleichen Weise umgesetzt, wie es auf S.86 für die Umsetzung von $(COCl)_2$ mit $SC(SH)_2$ beschrieben ist. Es resultierte eine rote Lösung, deren Farbe schnell verblaßte. Sie wurde im Vakuum eingedampft, wobei ein gelbes, zähes Öl zurückblieb. Das Öl wurde bei p = 0,5 mm Hg destilliert; es zeigte keinen einheitlichen Siedepunkt, die Hauptmenge ging als praktisch farbloses Öl zwischen 150 und 200°C über. Ausbeute: 3,6 g.

Darstellung von $C_6H_4O_4S_2$: Der Versuch wurde mit frisch destilliertem Malonylchlorid wiederholt. Die $CHCl_3$-Lösung wurde im Exsikkator über P_2O_5 sich selbst überlassen. Nach 1 bis 3 Tagen schieden sich farblose Kristalle ab, die abfiltriert und mit Chloroform gewaschen wurden. Ausbeute: 2,4 g.

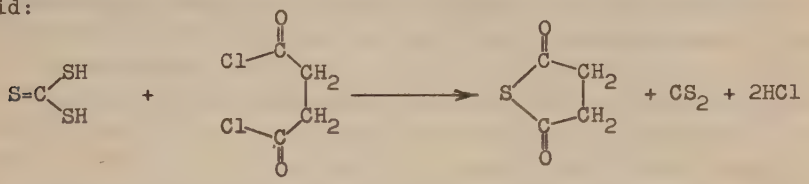
Analysen:

Tabelle 17

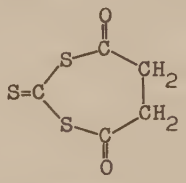
a) Polymerisat		b) $C_6H_4O_4S_2$	
gefunden [%]	berechnet für $H-(S-CO-CH_2-CO)_5-Cl$ [%]	gefunden [%]	berechnet [%]
C 34,5; 33,2	32,93	35,66; 35,30	35,29
H 2,45; 2,20	2,01	2,06; 2,00	1,96
O (28,0);(27,9)	29,25	(31,03);(31,3)	31,34
S 30,0;29,2;30,1	29,31	31,25;31,40; 31,48	31,41
Cl 5,80; 6,60	6,49		

3 Reaktion mit Bernsteinsäuredichlorid

Wird Succinylchlorid als nächsthöheres Homologes in der Reihe der Dicarbonsäuredichloride mit $SC(SH)_2$ umgesetzt, so entsteht als Reaktionsprodukt fast ausschließlich Thiobernsteinsäureanhydrid:



Eine Rotfärbung der Lösung während der Reaktion, die auf die intermediäre Bildung des Primärprodukts



hingewiesen hätte, war nur schwach und kurz zu beobachten.
Nur in sehr kleinen Mengen bildete sich ein festes amorphes Polymerisat der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(-S-CO-CH_2-CH_2-CO)_n$.
Thiobernsteinsäureanhydrid+) bildet farblose tafelige Kristalle, die bei 31°C schmelzen; die farblose Flüssigkeit siedet bei 225° C (760 mm Hg).
Das Infrarotspektrum (vgl. Abbildung 13, S.91) zeigt Banden mit Absorptionsmaxima bei: 3450 (sschw), 2990 (m), 2930 (m), 2580++)

+) Bereits bekannte Darstellungsmethoden: 1) Destillation eines Gemisches aus Bernsteinsäure und P_4S_{10} [8]; 2) Eintragen einer Lösung von $COCl-(CH_2)_2-COCl$ in CS_2 in eine konz. wässr. Lösung von Na_2S [8]; 3) beim Ansäuern einer wässr. Lösung von dithiobernsteinsaurem Kalium mit HCl [113].

++) Diese (sehr schwache) Bande, die offensichtlich der ν(SH)-Schwingung zuzuordnen ist, zeigt, daß die frisch destillierte Substanz durch den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit in kurzer Zeit zumindest spurenweise hydrolysiert.

Versuche und Analysen

Darstellung von Thiobernsteinsäureanhydrid: 11,0 g $SC(SH)_2$ und 15,5 g $COCl-(CH_2)_2-COCl$, jeweils in 100 ml $CHCl_3$ gelöst, wurden in der beim $C_3O_2S_3$ beschriebenen Weise (vgl. S.86) umgesetzt. Die Reaktion verlief innerhalb von etwa 30 Minuten quantitativ. Das nach dem Abdampfen des $CHCl_3$ im Vakuum zurückbleibende gelbe Öl wurde ebenfalls im Vakuum bei p = 0,5 mm Hg destilliert: farblose, bei Zimmertemperatur erstarrende Flüssigkeit, $Kp._2$ = 90°C. Ausbeute: 11,0 g = 95 % der Theorie.

Analyse:

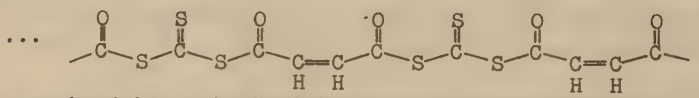
Berechnet für $C_4H_4O_2S$: C: 41,37 %; H: 3,45 %; O: 27,56 %; S: 27,62 %.

Gefunden: C: 41,40 %; H: 3,48 %; O: (27,42 %); S: 27,70 %.

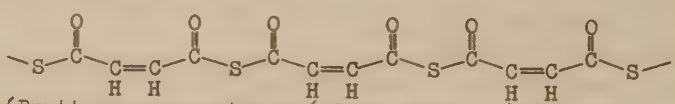
4 Reaktion mit Fumarylchlorid

Wie zu erwarten war, bildete sich in diesem Fall nur ein polymeres, höhermolekulares Reaktionsprodukt, da eine Ringbildung aus sterischen Gründen wegen der trans-Konfiguration der Fumarsäure nicht möglich ist.

Die Reaktion mit $SC(SH)_2$ verläuft besonders glatt, wobei intermediär wie im Fall der Reaktion mit $(COCl)_2$ und $COCl-CH_2-COCl$ eine deutliche Rotfärbung zu beobachten ist. Es handelt sich bei den roten Zwischenprodukten offenbar um Primär-Kondensate der Form



die noch nicht so hochmolekular sind, um aus der $CHCl_3$-Lösung auszufallen und die unter CS_2-Eliminierung und Entfärbung der Lösung Polymerisate der Form



bilden (Bruttozusammensetzung $(-S-CO-CH=CH-CO)_n$).

Die Kettenpolymerisate bilden gelbe, amorphe, stabile Pulver, die in der $CHCl_3$-Reaktionslösung noch löslich sind und nach dem

Abdampfen des Lösungsmittels isoliert werden können. In $CHCl_3$ können die Polymerisate auch durch Kochen nicht wieder in Lösung gebracht werden, ebenso sind sie in allen anderen normalen Lösungsmitteln wie CS_2-Alkohol, Äther, Benzol praktisch unlöslich. Der analytisch ermittelte Cl-Gehalt führt bei Annahme einer statistischen Besetzung der Kettenenden mit SH und Cl zu einem Wert von 4 bis 5 für n.

Während die Produkte von kaltem Wasser und von verdünnten Säuren nicht angegriffen werden, bildet sich bei der Einwirkung von wässriger NaOH sofort eine tiefrote Lösung, wobei wahrscheinlich das Dithiofumarat-Ion entsteht.

Bei der Destillation des Polymerisats im Vakuum (p = 0,5 mm Hg) gehen zwischen 150 und 220°C flüssige Produkte über, die durch thermische Crackung der Polymerenketten entstanden sind. Beim Aufbewahren bilden sie jedoch bald ein glasig erstarrendes Harz, das beim Pulvern wieder das feste Ausgangsprodukt liefert.

Im Infrarotspektrum des festen Polymerisats treten Banden mit folgenden Absorptionsmaxima auf: 2970 (st), 1715-1700 (st), 1405 (m), 1340 (schw), 1275 (m), 1085 (schw), 1055 (m), 1005 (m), 960 (schw), 920 (schw), 835 (schw), 760 (m), 716 (m), 605 (m) cm^{-1}.

Versuche und Analysen

Darstellung von $(-S-CO-CH=CH-CO)_n$: Die Reaktion zwischen $SC(SH)_2$ (5,5 g in 50 cm^3 $CHCl_3$) und Fumarsäuredichlorid (7,7 g = 50 mMol in 50 cm^3 $CHCl_3$) wurde in der bei der Darstellung von $C_3O_2S_3$ (S.86) beschriebenen Weise durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Abkühlen der Lösung auf -78°C bzw. durch Abdampfen des $CHCl_3$ isoliert und mit $CHCl_3$ (nach der "Alterung") gewaschen. Ausbeute: 4,8 g = 84 % der Theorie.

Analysen: berechnet für $H-(S-CO-CH=CH-CO)_5-Cl$: C: 39,57 %; H: 1,81 %; O: 26,36 %; S: 26,42 %; Cl: 5,84 %.

Gefunden: C: 38,20 %; H: 2,13 %; O: (27,1 %); S: 27,40 %; 28,85 %; 28,16 %; 29,00 %; Cl: 5,20 %; 5,64 %. +)

+) Das für die Formulierung $(-S-CO-CH=CH-CO)_n$ etwas zu hohe S/C-Verhältnis kann darauf zurückgeführt werden, daß die CS_2-Elimination noch nicht ganz bis zum Ende fortgeschritten ist.

IV Weitere Reaktionen des $SC(SH)_2$

Zum Schluß seien in tabellarischer Form noch Untersuchungsergebnisse über die Reaktionen des $SC(SH)_2$ mit einer Reihe weiterer mehrfunktioneller Halogenverbindungen sowie einigen anderen Reagenzien zusammengestellt. Sie führten z.T. zu neuen Verbindungen, deren Eigenschaften noch näherer Aufklärung bedürfen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen als Lösungsreaktionen in $CHCl_3$, CCl_4 oder Benzol bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

1) Reaktion mit den Borhalogeniden BF_3, BCl_3, BBr_3, (BJ_3)

Werden die Halogenide bei -78°C mit $SC(SH)_2$ in $CHCl_3$ zusammengebracht, fallen sofort unter Entfärbung der gelben Lösung weiße, feste Substanzen aus, bei denen es sich offensichtlich um Additionsverbindungen handelt (mit BJ_3: keine Reaktion). Sie beginnen sich etwa bei -20°C bis 0°C zu zersetzen, wobei sich wieder die Ausgangsprodukte bilden. Der Effekt der Entfärbung der Lösung konnte zur Bestimmung der Zusammensetzung der Additionsverbindungen ausgenutzt werden: Wurde die $SC(SH)_2$-Lösung mit einer BBr_3-Lösung in $CHCl_3$ titriert, konnte genau bei einem Verhältnis $SC(SH)_2$: BBr_3 = 1 : 1 vollständige Entfärbung beobachtet werden. Es sind also entstanden: $SC(SH)_2.BF_3$; $SC(SH)_2.BCl_3$; $SC(SH)_2.BBr_3$; unterhalb etwa 0°C stabile, weiße, feste Substanzen.

2) Reaktion mit Phosgen

Analoge Umsetzung wie mit Thiophosgen:

$$SC(SH)_2 + COCl_2 \longrightarrow CS_2 + COS + 2\ HCl$$

3) Reaktion mit $AlCl_3$

Bildung von Al_2S_3 nach:

$$3\ SC(SH)_2 + 2\ AlCl_3 \longrightarrow Al_2S_3 + 3\ CS_2 + 6\ HCl$$

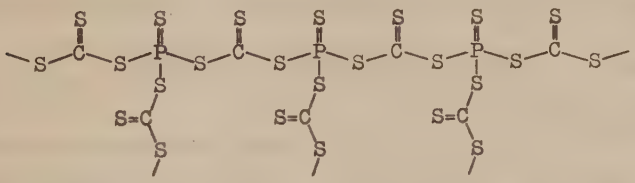
4) Reaktion mit $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiJ_4

Auch beim Erhitzen keine Umsetzung.

5 Reaktion mit PCl_3 und PCl_5

Mit beiden Halogeniden tritt in stürmischer Reaktion spontane Kondensation ein, wobei gelbe bis braune, in allen Lösungsmit-

teln unlösliche, amorphe Polymerisate ausfallen. Sie sind im Gegensatz zu den normalen Phosphorsulfiden gegen jeden chemischen Angriff bemerkenswert stabil. Die chemische Analyse zeigte, daß praktisch alle Halogenliganden im Verlauf der Kondensation eliminiert worden sind. Dem Reaktionsprodukt aus PCl_5 und $SC(SH)_2$ kommt eine Raumnetzstruktur mit der Bruttoformel $[SP(C_{0,5}S_{1,5})_3]_n$ zu:



Es muß durch Primärkondensation einer PCl_5-Molekel mit 5 SH-Gruppen und anschließende Eliminierung einer Molekel CS_2 unter Bildung einer P=S-Bindung entstanden sein.
Der Aufbau des Kondensationsproduktes mit PCl_3 ist noch nicht geklärt.
Das Infrarotspektrum des PCl_5-Kondensates zeigt Banden mit Absorptionsmaxima bei 1225 (schw), 1170 (m), 1056 (st), 930 (st), 805 (st), 637 (m), 470 (m) cm^{-1}. Ein Vergleich mit den Spektren der $(CS_x)_n$-Polymerisate (vgl. S.71) zeigt große Ähnlichkeiten; die hier zusätzlich auftretenden Banden bei 930 und 637 cm^{-1} können den P-S-Schwingungen zugeordnet werden.

6) Reaktion mit $PSCl_3$, $POCl_3$
Auch beim Erhitzen keine Umsetzung

7) Reaktion mit $S_3N_3Cl_3$, $S_4N_4F_4$
Sofortiger Zerfall, auch bei tiefen Temperaturen, nach:

$$6\ SC(SH)_2 + S_3N_3Cl_3 \longrightarrow 6\ CS_2 + 9\ S + 3\ NH_4Cl$$

$$8\ SC(SH)_2 + S_4N_4F_4 \longrightarrow 8\ CS_2 + 12\ S + 4\ NH_4F$$

8) Reaktion mit $SeCl_4$, Se_2Cl_2
Spontane Umsetzung unter Ausfall orangefarbener Polymerisationsprodukte, deren Untersuchung durch ihre große Zersetzlichkeit erschwert wird. Das Reaktionsprodukt aus Se_2Cl_2 + $SC(SH)_2$ zer-

fällt schon nach einigen Sekunden bis Minuten unter Se-Abscheidung; bei dem Kondensationsprodukt aus $SeCl_4$ + $SC(SH)_2$ wird die Zersetzung nach einigen Stunden unter Dunkelfärbung deutlich.

9) Reaktion mit $TiCl_4$, $ZrCl_4$

Auch beim Erhitzen keine Umsetzung.

10) Reaktion mit BrCN

Unterhalb etwa -20°C: keine Reaktion; oberhalb dieser Temperatur Zerfall nach:

$$2\ SC(SH)_2 + BrCN \longrightarrow NH_4Br + 3\ CS_2$$

11) Reaktion mit $Fe_3(CO)_{12}$

Ein Überschuß $SC(SH)_2$ wurde mit $Fe_3(CO)_{12}$ als reaktionsfähigstem Fe-Carbonyl (hergestellt aus $Fe(CO)_5$) in Benzol unter Rückfluß erhitzt (wegen der Zersetzlichkeit des $SC(SH)_2$ nur maximal 20 Minuten). Weder im löslichen Teil noch im Rückstand konnten außer CS_2 sowie $Fe_3(CO)_{12}$ und dessen Zersetzungsprodukten irgendwelche Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

V Allgemeine experimentelle Angaben

Ausführung der Analysen

Zur gravimetrischen Bestimmung des S-Gehaltes als $BaSO_4$ wurden die Substanzen in einer Wurzschmitt-Bombe aufgeschlossen. Die CH- und Cl-Bestimmungen wurden als Mikro-Verbrennungsanalysen durchgeführt. Um mögliche Fehlerquellen der C-Bestimmung durch den hohen Schwefelgehalt auszuschließen, wurden stets Vergleichsanalysen mit bekannten Substanzen angeschlossen.

Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Infrarotspektrograph und einem Perkin-Elmer Infracord-Gerät im Bereich zwischen 4000 und 420 cm^{-1} aufgenommen, wobei nebeneinander KBr-Preßlinge, Nujol- und Hexachlorbutadien-Verreibungen und z.T. CCl_4- und CS_2-Lösungen (Schichtdicken 0,1 bis 0,2 mm), im Fall flüssiger Substanzen auch kapillare Filme der reinen Flüssigkeiten verwendet wurden.

Reinigung des $CHCl_3$

Das als Lösungsmittel für die beschriebenen Versuche verwendete $CHCl_3$ wurde zuvor chromatographisch an Al_2O_3 von Äthanol befreit.

VI Übersicht über die Reaktionen des $SC(SH)_2$

Tabelle 18

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Eigenschaften des Reaktionsproduktes
BF_3, BCl_3, BBr_3	$BX_3.SC(SH)_2$	weiße bis gelbe Pulver, bis ca. -20°C stabil
CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2	keine Reaktion	
CH_2Cl-CH_2Cl	Äthylentrithiocarbonat	gelbe Kristalle, Fp.41°C vgl. 62)
$COCl_2$	COS, CS_2	
$CSCl_2$	CS_2	mit $Na_2CS_3+S \longrightarrow (CS_{2,5})_n$
$AlCl_3$	Al_2S_3	
$SiCl_4$, $SiBr_4$, SiJ_4	keine Reaktion	
PCl_3, PCl_5	$[SP(C_{0,5}S_{1,5})_3]_n$	gelbe bis braune, sehr stabile amorphe Polymerisate
$PSCl_3$, $POCl_3$	keine Reaktion	
S_xCl_2 vgl.89)92)	$(CS_{3+x})_n$	gelbe bis braune, sehr stabile amorphe Polymerisate
$SOCl_2$, SO_2Cl_2	desgl.	
$S_3N_3Cl_3$, $S_4N_4F_4$	CS_2, S, NH_4Cl bzw. NH_4F	
$SeCl_4$, Se_2Cl_2	Polymerisate	schnell unter Se-Abgabe zerfallende orangefarbene Pulver
Br_2	$(CS_{3+x})_n$; x = 0-2	orangefarbene, sehr stabile amorphe Polymerisate
$TiCl_4$, $ZrCl_4$	keine Reaktion	
$Fe_3(CO)_{12}$	keine Reaktion	
$(COCl)_2$	$C_3O_2S_3$	heterocyclischer Fünfring, rote Kristalle, Fp. 66°C

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Eigenschaften des Reaktionsproduktes
$COCl\text{-}CH_2\text{-}COCl$	a) $(C_3H_2O_2S)_2$	heterocycl. Achtring, farblose Kristalle, Fp. 124°C
	b) $(\text{-}S\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO)_n$	Polymerisat, viskoses gelbes Öl oder gelbes Pulver
$COCl\text{-}(CH_2)_2\text{-}COCl$	a) Bernsteinsäure-thioanhydrid	farblose Kristalle, Fp. 31°C
	b) $(\text{-}S\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO)_n$	Polymerisat, gelbes amorphes Pulver
Fumarsäuredichlorid	$(\text{-}S\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO)_n$	Polymerisat, gelbes amorphes Pulver
Maleinsäureanhydrid	keine Reaktion	

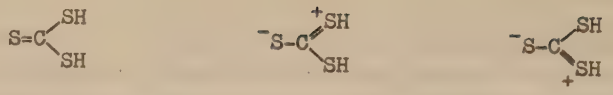
D Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Kohlenstoffsulfid-bis(hydrogensulfid) $SC(SH)_2$ bei -100°C wurde mit Hilfe von zweidimensionalen Patterson- und Fourier-Projektionen ermittelt und unter Verwendung von Differenzsynthesen bis auf einen Zuverlässigkeitsfaktor von $R_{[001]} = 0{,}088$ bzw. $R_{[100]} = 0{,}090$ verfeinert.
Die Tieftemperatur-Röntgenaufnahmen von Einkristallen der bei Zimmertemperatur flüssigen Substanz (Fp. -27°C) wurden nach einem neuen, verbesserten Verfahren hergestellt, bei dem die Kristalle in kontrollierbarer Größe und Qualität außerhalb der Röntgenkamera gewonnen werden konnten.
$SC(SH)_2$ kristallisiert bei der angegebenen Temperatur monoklin (para-rhombisch) in der Raumgruppe $P\,2_1/a - C_{2h}^5$ mit den Gitterdimensionen

$$a = 13{,}12 \pm 0{,}04\ \text{Å},\ b = 22{,}58 \pm 0{,}06\ \text{Å},\ c = 5{,}88 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta = 90{,}0 \pm 0{,}3^\circ.$$

Die Elementarzelle enthält 16 Formeleinheiten.
Die Struktur besteht aus isolierten $SC(SH)_2$-Molekeln, die über Wasserstoffbrückenbindungen zu größeren Aggregaten in Form ineinander verschlungener Doppelspiralen parallel [001] verknüpft sind. Die S-S-Brückenabstände betragen etwa 3,50 bis 3,65 Å, die S-H...S-Winkel etwa 155 bis 160°.
Die bisher nur in sehr wenigen Fällen beobachteten S-H...S-Brükkenbindungen wurden auch infrarotspektroskopisch im flüssigen und festen $SC(SH)_2$ nachgewiesen.
Die in der vorliegenden Struktur zum ersten Mal untersuchte CS_3-gruppe ist planar; die Zentren der S-Atome bilden fast gleichseitige Dreiecke mit Kantenlängen zwischen 2,94 und 3,02 Å (jeweils ± 0,015 Å). Die S-C-S-Valenzwinkel weichen nicht mehr als 2° vom sp^2-Winkel 120° ab.
Wie die ermittelten C-S-Abstände $d_{C=S} = 1{,}69$ Å, $d_{C-S} = 1{,}73$ und 1,76 Å (Mittelwerte aus je 4 Abständen; Fehler der Mittelwerte ± 0,01 Å, Fehler der Einzelwerte ± 0,03 Å) zeigen, liegt innerhalb der Molekeln ein weitgehender Bindungsausgleich vor, wobei am Elektronenzustand im wesentlichen folgende Grenzformeln be-

teiligt sein dürften:



Die Bindungsordnung liegt für die drei C-S-Bindungen zwischen 1,3 und 1,7. Über die Bindungslängen wird an Hand von Literaturangaben ausführlich diskutiert.

Im präparativen Teil wird die Darstellung einer Reihe zum größten Teil neuer Verbindungen durch Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit mehrfunktionellen, reaktionsfähigen Halogenverbindungen beschrieben.

Das in der präparativen anorganischen und organischen Chemie bisher kaum eingesetzte $SC(SH)_2$ ist

a) ein geeignetes und vielseitig verwendbares Reagens zur Einführung der CS_3-Gruppe, sowie

b) wegen seines leichten Zerfalls in H_2S und CS_2 oft präparativ ein bequemer Ersatz für H_2S bei der Herstellung von R_1-S-R_2-Bindungen (R_1, R_2 = anorganische oder organische Reste).

Im einzelnen wurden dargestellt:

1) chemisch sehr stabile, gelbe bis orange-braune feste Polymerisate ("polymerer Schwefelkohlenstoff") der einheitlichen Zusammensetzung $(CS_3)_n$ und $(CS_{2,5})_n$ (n = 8 bis 12) durch Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit Br_2 bzw. aus Na_2CS_3 + S + Thiophosgen;

2) 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion $C_3O_2S_3$ in Form leuchtend roter Kristalle durch Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit Oxalylchlorid;

3) dimeres Thiomalonsäureanhydrid $(C_3H_2O_2S)_2$ als farblose Kristalle durch Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit Malonylchlorid;

4) Thiobernsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_2S$ aus $SC(SH)_2$ und Succinylchlorid;

5) ein gelbes, chemisch sehr stabiles Polymerisat der Zusammensetzung $(S\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO)_n$ (n = 4 bis 5) aus $SC(SH)_2$ und Fumarsäuredichlorid;

6) ein sehr stabiles und hydrolyseunempfindliches gelbes Polymerisat der einheitlichen Zusammensetzung $[SP(C_{0,5}S_{1,5})_3]_n$ aus PCl_5 und $SC(SH)_2$, sowie eine ähnliche Verbindung aus $SC(SH)_2$+PCl_3;

7) unterhalb -20°C stabile, feste, weiße Additionsverbindungen $BX_3.SC(SH)_2$ durch Reaktion der Borhalogenide BF_3, BCl_3 und BBr_3 mit $SC(SH)_2$.
Weitere neue Reaktionsprodukte treten auf bei der Umsetzung von $SC(SH)_2$ mit Se_2Cl_2, $SeCl_4$ und BrCN bei tiefen Temperaturen.
Alle dargestellten Verbindungen wurden mit chemischen, infrarotspektroskopischen und röntgenographischen Methoden charakterisiert.

E Literaturverzeichnis

1) S.C.Abrahams, Acta Cryst. 7, 423 (1954)
2) S.C.Abrahams, Acta Cryst. 8, 661 (1955)
3) S.C.Abrahams, Quart. Review Chem. Soc.[London]10, 407 (1956)
4) S.C.Abrahams, Acta Cryst. 14, 311 (1961)
5) S.C.Abrahams, E.Grison, Acta Cryst. 6, 206 (1953)
6) D.Alford, A.Menefee, C.B.Scott, Chem. and Ind. 1959, 514
7) G.Allen, R.O.Coclough, J. Chem. Soc.[London] 1957, 3912
8) V.Auger, Ann. Chim. Phys., Serie VI, 22, 289 (1891)
9) W.Autenrieth, H.Hefner, Ber. dt. chem. Ges. 58, 2151 (1925)
10) R.F.Bacon, R.Fanelli, Ind. Engng. Chem. 34, 1043 (1942)
11) R.F.Bacon, R.Fanelli, J. Amer. Chem. Soc. 65, 639 (1943)
12) B.Bak, L.Hansen-Nygaard, J. Chem. Phys. 33, 418 (1960)
13) C.A.Beevers, Acta Cryst. 5, 670 (1952)
14) J.Berghuis, Ij.M.Haanappel, M.Potters, B.O.Loopstra, C.H. MacGillavry, A.L.Veenendaal, Acta Cryst. 8, 478 (1955)
15) G.Bergson, Acta Univ. Upsaliensis, Abstracts of Uppsala Dissertations in Science, Nr.13
16) H.J.Berthold, Z. Krist. 116, 290 (1961)
17) A.Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964)
18) A.D.Booth, Proc. Roy. Soc. A188, 77 (1946)
19) H.J.M.Bowen, Trans. Faraday Soc. 50, 452 (1954)
20) P.W.Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1941, 399
21) L.O.Brockway, J.Y.Beach, L.Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2693 (1935)
22) M.G.Brown, Trans. Faraday Soc. 55, 694 (1959)
23) M.J.Buerger, "Crystal Structure Analysis", New York 1960
24) M.J.Buerger, "Vector Space and its Application in Crystal Structure Investigation", New York 1959
25) M.J.Buerger, Amer. Mineralogist 34, 771 (1949)
26) E.G.Butcher, M.Alsop, J.A.Weston, H.A.Gebbie, Nature 199, 756 (1963)
27) A.Caron, J.Donohue, Acta Cryst. 14, 548 (1961)
28) G.Carrai, G.Gottardi, Z. Krist. 113, 373 (1960)
29) A.S.Cooper, W.L.Bond, S.C.Abrahams, Acta Cryst. 14, 1008 (1961)

30) C.A.Coulson, "Contribution à l'Etude de la Structure Moleculaire", Liège 1948
31) C.A.Coulson, "Valence", Oxford 1953, Kap. VIII
32) C.A.Coulson, J. Phys. Chem. 56, 311 (1952)
33) E.G.Cox, G.A.Jeffrey, Proc. Roy. Soc. A207, 110 (1951)
34) D.W.J.Cruickshank, Acta Cryst. 2, 65 (1949)
35) D.W.J.Cruickshank, Acta Cryst. 9, 754, 757 (1956)
36) D.W.J.Cruickshank, Acta Cryst. 14, 896 (1961)
36a) D.W.J.Cruickshank, J. Chem. Soc.[London] 1961, 5486
37) Dana's System of Mineralogy, 7.Ed., Band II, S.160-161
38) B.Dawson, Acta Cryst. 13, 403 (1960)
39) P.Debye, Ann. Physik 43, 49 (1914)
40) M.Delépine, L.Labro, F.Lange, Bull. Soc. Chim. Franç[5]2, 1969 (1935)
41) M.J.S.Dewar, A.N.Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959)
42) H.W.Dias, M.R.Truter, Acta Cryst. 17, 937 (1964)
43) O.Diels, R.Beckmann, G.Tönnies, Liebigs Ann. 439, 76 (1924)
44) J.D.Dunitz, Acta Cryst. 17, 1299 (1964)
45) R.Duval, C.Duval, J.Lecomte, Bull. Soc. Chim. France 1943,517
46) F.Fehér, E.Hellwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 63 (1958)
47) O.Foss, J.Johnsen, O.Tvedten, Acta Chem. Scand. 12, 1782 (1958)
48) O.Foss, O.Tjomsland, Acta Chem. Scand. 12, 1799 (1958)
49) M.Franzini, Z. Krist. 118, 393 (1963)
50) G.Gattow, Pure appl. Chem. 2, 121 (1961)
51) G.Gattow, B.Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963)
52) G.Gattow, B.Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 322, 113 (1963)
53) G.Gattow, B.Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 323, 13 (1963)
54) G.J.Goldsmith, J.G.White, J. Chem. Phys. 31, 1175 (1959)
55) G.Gottardi, Z. Krist. 115, 451 (1961)
56) R.S.Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946)
57) W.C.Hamilton, Acta Cryst. 8, 185 (1955)
58) D.vanderHelm, A.E.Lessor, L.L.Merritt, Acta Cryst. 15, 1227 (1962)
58a) I.Hjalmars, Acta Valadalensia 1958, 29
59) L.Hockenberger, Chem. Ing. Techn. 36, 1046 (1964)

60) G.Hopkins, L.Hunter, J. Chem. Soc.[London]1942, 638
61) A.Hordvik, Acta Chem. Scand. 17, 2575 (1963)
62) A.Husemann, Liebigs Ann. Chem. 123, 67 (1862)
63) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.I, Birmingham 1952
64) G.A.Jeffrey, R.Shiono, Acta Cryst. 12, 447 (1959)
65) L.J.Jensovsky, Z. Chem. 2, 334 (1962); 3, 453 (1963); 4, 75 (1964)
66) J.I.Jones, W.Kynaston, J.L.Hales, J. Chem. Soc.[London]1957, 614
67) P.Klason, Ber. dt. chem. Ges. 20, 2384 (1887)
68) B.Krebs, Diplomarbeit Göttingen 1962
69) B.Krebs, G.Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. Intern. Ed. 2, 618 (1963)
70) N.R.Kunchur, M.R.Truter, J. Chem. Soc.[London]1958, 2551
71) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Band I, Teil 4
72) H.Lipson, W.Cochran, "The Determination of Crystal Structures", London 1957
73) A.Lopez-Castro, M.R.Truter, J. Chem. Soc.[London]1963, 1309
74) A.Lüttringhaus, J.Grohmann, Z. Naturforsch. 10b, 365 (1955)
75) T.N.Margulis, D.H.Templeton, J. Chem. Phys. 36, 2311 (1962)
76) R.Mathur, E.D.Becker, R.B.Bradley, N.C.Li, J. Phys. Chem. 67, 2190 (1963)
77) F.Mazzi, C.Tadini, Z. Krist. 118, 378 (1963)
78) R.Mecke, R.Mecke, A.Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10b, 367 (1955)
79) H.Morimoto, R.Uyeda, Acta Cryst. 16, 1107 (1963)
80) R.S.Mulliken, Tetrahedron 5, 253 (1959); 6, 68 (1959)
81) W.Nowacki, "Fouriersynthesen von Kristallen", Basel 1952
82) A.L.Patterson, Z. Krist. A90, 517 (1935)
83) L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Deutsche Übersetzung, Weinheim 1962
84) L.Pauling, M.L.Huggins, Z. Krist. A87, 205 (1934)
85) L.Pauling, H.D.Springall, K.J.Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 927 (1939)

86) G.C.Pimentel, A.L.McClellan, "The Hydrogen Bond", San Francisco 1960
87) R.E.Powell, H.Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 65, 648 (1943)
88) J.E.Purvis, H.O.Jones, H.S.Tasker, J. Chem. Soc.[London]97, 2287 (1910)
89) F,J. Rankl, Dissertation München 1960
90) H.Rivier, Bull. Soc. Chim. France[4]1, 733 (1907)
91) F.Runge, Z.El-Hewehi, E.Taeger, J. prakt. Chem. 7, 279 (1959)
92) M.Schmidt, Angew. Chem. 73, 394 (1961)
93) M.Schmidt, Österr. Chemikerzeitung 64, 236 (1963)
94) A.Schönberg, A.Stephenson, Ber. dt. chem. Ges. 66, 567 (1933)
95) N.Sheppard, Trans. Faraday Soc. 46, 429 (1950)
96) H.Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 271, 65 (1952)
97) H.Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953)
98) H.Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 (1954)
99) M.S.Silverman, J.R.Soulen, J. Chem. Phys. 38, 2584 (1963)
100) D.W.Smits, E.H.Wiebenga, Acta Cryst. 9, 520 (1956)
101) R.A.L.Sullivan, A.Hargreaves, Acta Cryst. 15, 675 (1962)
102) L.E.Sutton (Editor), "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", London 1958
103) S.W.Swonkowa, J.Taschputalow, Kristallografia 3, 553 (1958)
104) M.R.Truter, J. Chem. Soc.[London]1960, 997
105) M.R.Truter, J. Chem. Soc.[London]1962, 3400
106) P.Vaughan, J.Donohue, Acta Cryst. 5, 530 (1952)
107) J.E.Worsham, H.A.Levy, S.W.Peterson, Acta Cryst. 10, 319 (1957)
108) I.Waller, Ann. Physik 83, 153 (1927)
109) H.vonWartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 251, 166 (1943)
110) H.vonWartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 286, 243 (1956)
111) H.vonWartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 297, 226 (1958)
112) A.F.Wells, M.Bailey, J. Chem. Soc.[London]1949, 1282
113) P.Weselsky, Ber. dt. chem. Ges. 2, 518 (1869)
114) E.Whalley, Can. J. Chem. 38, 2105 (1960)
115) P.J.Wheatley, Acta Cryst. 6, 369 (1953)
116) E.W.Yeoman, J. Chem. Soc.[London]119, 38 (1921)
117) W.Zeil, Angew. Chem. 73, 751 (1961)

Lebenslauf

Am 26. November 1938 wurde ich, Bernt Wolfgang Krebs, als Sohn des Taubstummen-Oberlehrers Paul Krebs und seiner Ehefrau Anna geb. Peter in Gotha/Thüringen geboren.
Dort besuchte ich von 1944 bis 1950 die Grundschule. Im Herbst 1950 verzogen wir nach Hildesheim, nachdem mein Vater die sowjetische Besatzungszone schon 1948 hatte verlassen müssen.
In Hildesheim besuchte ich seit 1950 die Scharnhorst-Oberschule und legte dort im Frühjahr 1958 die Reifeprüfung ab.
Im Sommersemester 1958 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Göttingen und legte im Juli 1961 die Diplom-Vorprüfung ab.
Daran anschließend fertigte ich unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. G. Gattow im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit an (Thema: "Untersuchungen über $SC(SH)_2$ und über das System H_2S - CS_2".) und legte im November 1962 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.
Seitdem arbeite ich, ebenfalls unter Leitung von Herrn Dr. Gattow, an den Untersuchungen, deren Ergebnisse in der vorliegenden Dissertation niedergelegt sind.
Vom 1.Januar 1963 an bin ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Anorganisch-chemischen Institut beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren neben Herrn Privatdozent Dr. Gattow die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Correns, Flammersfeld, E.U. Franck, Glemser, Hilsch, Jost, Lüttke, Musso, Schneider, Strehlow, C. Wagner, H.G. Wagner, Winkler und Zemann.

Liste der Publikationen

G.Gattow, B.Krebs: "Über Trithiokohlensäure H_2CS_3"
Angew. Chem. 74, 29 (1962); Angew. Chem. Intern. Ed. 1, 47 (1962)

G.Gattow, B.Krebs: "Darstellung und physikalische Eigenschaften des $SC(SH)_2$"
Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963)

G.Gattow, B.Krebs: "Thermochemie des $SC(SH)_2$"
Z. anorg. allg. Chem. 322, 113 (1963)

G.Gattow, B.Krebs: "Trithiokohlensäure in wässriger Lösung"
Z. anorg. allg. Chem. 323, 13 (1963)

G.Gattow, B.Krebs: "Beitrag zum System $SC(SH)_2$ - S"
Z. anorg. allg. Chem. 323, 260 (1963)

G.Gattow, B.Krebs: "Thermochemie des Systems H_2S - CS_2"
Z. anorg. allg. Chem. 325, 15 (1963)

B.Krebs, G.Gattow: "1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion"
Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. Intern. Ed. 2, 618 (1963)

B.Krebs, G.Gattow: "Kristallstruktur von Kohlenstoffsulfid-bis(hydrogensulfid)"
Naturwissenschaften, im Druck

B.Krebs, G.Gattow, A.Müller: "Zur Struktur von Bariumtrithiocarbonat"
Z. anorg. allg. Chem., im Druck

A.Müller, B.Krebs, O.Glemser: "Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Re_2O_7-Einkristallen"
Naturwissenschaften, im Druck